

Claude Louis Berthollet's
Versuch
einer
chemischen Statik
das ist
einer Theorie
der chemischen Naturkräfte.

Aus dem Französischen übersetzt
von
George Wilhelm Bartoldy
und mit Erläuterungen begleitet
von
Ernst Gottfried Fischer.

Zweiter Theil.

Berlin,
bei Duncker und Humblot
1811.



Inhalt
des
zweiten Theils.

Erster Abschnitt.

Von den mit dem Oxygen sich verbindenden Substanzen, nach ihren Verhältnissen gegen das Oxygen sowohl, als untereinander.

Zweiter Abschnitt.

Von den zweitheiligen Säuren, in Rücksicht auf ihre Zusammensetzung betrachtet.

Dritter Abschnitt.

Von den dreitheiligen Säuren.

Vierter Abschnitt.

Von den Alkalien und Erden.

Fünfter Abschnitt.

Von den Metallen.

Anhang.

Versuch
einer
chemischen Statik.

Zweiter Theil.

Von der chemischen Wirksamkeit der verschiedenen Substanzen, und den daher rührenden Erscheinungen.

Einleitung.

257. Nachdem ich alle bei den chemischen Erscheinungen mitwirkenden Ursachen, ohne Rücksicht auf die besondere Beschaffenheit der Substanzen, worin sie vorhanden sind, der Reihe nach untersucht habe, bin ich willens in dem zweiten Theil dieses Werks die Substanzen selbst zu betrachten, deren Eigenschaften eben die wirksamen Kräfte sind, wodurch die Erfolge der chemischen Wirksamkeit hervorgebracht werden.

Es ergiebt sich aus den im ersten Theil entwickelten Betrachtungen, daß die von den verschiedenen Substanzen bei ihrer Wirksamkeit offenbarten Kräfte abhängig sind

1) von ihrem Streben zur Verbindung wodurch eine Sättigung erfolgt, oder von ihrer Verwandtschaft für die übrigen Substanzen, welches Verbindungsverwandtschaft heißen kann.
2) von der wechselseitigen Verwandtschaft ihrer Massentheilchen vor der Verbindung, oder von den Verwandtschaften zwischen den verbundenen Massentheilchen: mit dieser Verwandtschaft muß man die Verwandt-

schaft solcher Substanzen zusammennehmen, die keine gegenseitige Sättigung in ihren hervorstechenden Eigenthümlichkeiten veranlassen, sondern deren Wirsamkeit der wechselseitigen Verwandtschaft unter den Massentheilchen ähnlich ist. Diese wechselseitige Wirksamkeit bringt, bei dem gehörigen Grade von Nachdruck, die Cohäsions-Kraft hervor, mit welchem Namen ich sie oft bezeichnet habe.

Ich werde also den Veränderungen nachgehen, welche diese beiden Ursachen chemischer Wirksamkeit, in den verschiedenen Substanzen, bei den von ihnen gebildeten Verbindungen erleiden, und mich dabei bemühen, die Eigenschaften einer Verbindung aus den ursprünglichen Eigenschaften ihrer Bestandtheile abzuleiten.

Ich werde einen Unterschied zwischen solchen Substanzen machen, deren Verwandtschaft sich als einfach und als von jeder Zusammensetzung unabhängig äußert, und zwischen solchen, die unter manchen Umständen eine der vorigen ähnliche abgeleitete Verwandtschaft zeigen, bei andern Gelegenheiten aber nach ihren Grundverwandschaften wirken: ich werde sowohl die Veränderungen verfolgen, die von der Verdichtung herrühren, woraus die abgeleitete Verwandtschaft entspringt, als auch diejenigen, welche sich ereignen, sobald sie den Grundverwandtschaften weicht.

Der Wärmestoff trägt durch die ungleiche Ausdehnsamkeit, die er den Substanzen ertheilt, zu den Wirkungen ihrer chemischen Kräfte bei: er wirkt der Cohäsionskraft und jeder Verbindung entgegen, deren Wesen in einer Annäherung der in sie eingehenden Theilchen besteht: da sich indes-

fen seine Wirkung mit den Folgen der Verbindungsverwandtschaft und der wechselseitigen Verwandtschaft vereinigt; so wird er bald ein Hinderniß, bald ein Beförderungsmittel für die Verbindungen. Ich werde die Anlagen der Substanzen unter diesen verschiedenen Beziehungen untersuchen: am gewöhnlichsten werde ich die Verbindung zwischen den Eigenschaften der Substanzen und den von ihnen hervorgebrachten Wirkungen nachweisen; zuweilen aber werde ich die Erscheinungen in Betracht ziehen, um die mancherley Ursachen woher sie kommen, zu entwickeln.

Es giebt in den Substanzen herrschende Verwandtschaften, woraus ihre ausgezeichneten Eigenthümlichkeiten entspringen (I. §. 37. S. 71.); andere sind zwar schwächer als diese, bringen indessen mehrere merkwürdige Erscheinungen hervor: die erstern müssen besonders zur Eintheilung der Substanzen und zur Erklärung ihrer vorzüglichsten Wirkungen dienen; doch darf man die andern nicht vernachläßigen. So werde ich die Substanzen, bei welchen die Verwandtschaft gegen das Oxygen vorherrscht, zusammennehmen, und zugleich ihre gegenseitigen Verbindungen untersuchen.

Ich werde den eben verzeichneten Entwurf nicht mit der für ein Lehrbuch über die Chemie erforderlichen Umständlichkeit ausführen: ich werde bloß die durch ihre Eigenthümlichkeiten hervorstechenden Substanzen untersuchen, aus deren Wirksamkeit sich die Erscheinungen bei ähnlichen Substanzen erklären lassen, und deren Kräfte der Chemiker besonders in seiner Gewalt zu haben sucht; oder wenigstens werde ich die übrigen nur nach ihren Abweichungen angeben.

Ich denke mich in eine Lage, wo ich einem Zöglinge die unter seinen Augen gewesenen Gegenstände zurückrufe, um ihm die Beziehungen theils zwischen den besondern und allgemeinen Eigenschaften, theils zwischen den einfachen und zusammengesetzten Erscheinungen, theils zwischen den Anlagen der Substanzen und den Verfahrungsarten anzugeben, nach welchen man sie behandelt: ich untersuche mit ihm die Meinungen über welche man noch nicht entschieden ist: ich gehe mit ihm die noch unsichern Kenntnisse durch, die man unter dem Namen der schwankenden Chemie zusammenfassen kann; aber ich unterwerfe diese Entwickelungen, so wie die Muthmaßungen, wozu sie mich bei manchen Gegenständen leiten, in Ansehung deren ich zu einer eignen Meinung gekommen bin, dem Urtheile der Chemiker.

Erster Abschnitt.

Von den mit dem Oxygen sich verbindenden Substanzen, nach ihren Verhältnissen gegen das Oxygen sowohl, als untereinander.

Erstes Kapitel.

Vom Oxygen und seiner Verbindung.

258. Das Oxygen scheint nächst dem Wärmestoff unter allen Substanzen die ausgedehntesten und kraftvollsten Verwandtschaften zu besitzen: auch trägt es noch, durch seine Wirksamkeit gegen den Wärmestoff, das meiste zu den Erscheinungen bei, die von der Verbindung des letzten herrühren.

Das Oxygen tritt nicht nur mit einer großen Anzahl von Substanzen in Verbindung; sondern gewöhnlich macht auch bei diesen ihr Streben, mit ihm sich zu vereinigen, ihren ausgezeichneten Charakter aus, den sie mehr oder weniger in ihren Verbindungen unter einander beibehalten; so daß die Beziehung der verschiedenen Substanzen gegen das Oxygen, bei ihrer chemischen Eintheilung zum Grunde gelegt werden muß, und vorzüglich dient, die Erscheinungen, wobei sie mitwirken, zu erklären. Ehe ich indessen die besonderen vom Oxygen gebildeten Verbindungen und die Substanzen, wo=

mit es dieselben hervorbringt, näher untersuche, will ich zuvor die von mir gemachten allgemeinen Bemerkungen über die Verbindungen luftförmiger Substanzen, sowohl unter einander, als mit solchen, die sich in einem andern Aggregat-Zustande befinden, auf dasselbe anwenden.

Die Eigenschaften des Oxygens zeigen sich bei seinen Verbindungen bedeutend verschieden, sowohl nach dem Zustande der Verdichtung, worin es sich jedesmal befindet, als nach der Menge von Wärmestoff, den es darin beibehält, und endlich nach dem Grade der von ihm erlittenen Sättigung; so daß es mehreren Verbindungen, in welche es nach der Reihe übergeht, vermöge seines Zustandes in einer jeden, ungleiche Eigenschaften mittheilen kann.

Vermöge seiner Verdichtung bringt es eine weit beträchtlichere Masse in den Wirkungsraum, und seine Wirksamkeit wächst mit ihr in gleichem Verhältnisse; dagegen bleibt ihm von seinem Streben nach Verbindung nur soviel übrig, als durch die Verwandtschaft der Substanz, womit es sich verbindet, nicht beschäftigt ist; dadurch verliert es desto mehr von seinen Eigenthümlichkeiten, je stärker die Substanz womit es verbunden wird, mit ihm verwandt, und in je größerer Verhältnißmenge sie in der Verbindung vorhanden ist. (I. §. 180. S. 327.)

Da es zur Ausdehnsamkeit sehr geneigt ist, so schwächt jede Erhöhung der Temperatur seine Verbindung mit einem festen Körper und überhaupt mit jeder ihm an Ausdehnsamkeit nachstehenden Substanz; folglich muß diese Art von Verbindung mit der Erniedrigung der Temperatur an Kraft zunehmen, und wenn die Wärme zur Verbindung des Oxy-

gens mit festen Körpern nothwendig ist, so rührt dieses daher, weil sie durch Verminderung der Cohäsionskraft in denselben mehr ihr förderlich, als durch die Ausdehnung des Oxygens ihr nachtheilig wird. (I. §. 153. S. 276.)

Das Oxygen verliert durch seine beim Verbinden erfolgende Verdichtung keine seinem Verdichtungsgrade entsprechende Menge von Wärmestoff (I. §. 147. S. 242); sondern es behält mehr oder weniger davon nach der abgeleiteten Kraft bei sich, welche die Verbindung gegen den Wärmestoff äußert, und welche nur durch Erfahrung bestimmt werden kann: daher die ungleichen vom Wärmestoff herrührenden Erscheinungen wenn das Oxygen aus einer Verbindung in die andere übergeht.

259. Man kann die Wirksamkeit einer Substanz auf das Oxygen nach den Eigenschaften der Verbindungen beurtheilen die sie mit ihm bildet, und worin die Eigenschaften des Oxygens sich mehr oder weniger stark gesättigt zeigen (I. §. 183. S. 332.); um aber die Substanzen untereinander in dieser Rücksicht zu vergleichen, muß man die Verhältnißmenge der Bestandtheile in ihren mit dem Oxygen gebildeten Verbindungen kennen, auf seinen Verdichtungszustand darin Acht haben, und sich von den daher rührenden Eigenschaften eine richtige Vorstellung machen. Nun zeichnet sich das Oxygen besonders durch die beiden Eigenthümlichkeiten aus: 1) daß es sich mit den entzündlichen Substanzen verbindet, und ihnen durch seine Verbindung die Entzündlichkeit nimmt; und 2) daß es die von ihm gebildeten Verbindungen zu Säuren macht, wenn es nicht in einem zu hohen Grade dabei gesättigt wird: in dieser letzten Rück-

sicht hat man dasselbe mit Recht das Säurebildende Princip genannt.

Ich habe bei andern Gelegenheiten diese letztere von Lavoisier herrührende Vorstellungsart bestritten; aber jetzt scheint es mir, daß man nur den Satz, den man aufstellen wollte, zu weit ausdehnte, und daß ich ihn dagegen zu sehr einschränkte. In der That überschreitet man die Gränzen der Analogie, wenn man daraus, daß das Oxygen sehr viele Substanzen zu Säuren macht, den Schluß ziehen will, daß alles Saure, auch selbst in der Salz- Flußspath- und Borax-Säure von ihm herrühre.

Das Schwefel-Hydrogen, welches in der That die Eigenschaften einer Säure besitzt, beweiset unmittelbar, daß nicht jede Säure vom Oxygen herrührt. Eben so wenig würde man daraus, daß das Ammonium seine Alkalität vom Hydrogen zu haben scheint, zu dem Schlusse berechtigt sein, das Hydrogen sey das Princip der Alkalität, nicht bloß in den eigentlichen Alkalien, sondern auch im Talk, Kalk, Strontian und Baryt.

Dagegen scheint mir der Einwurf, den ich von den Eigenschaften der oxygenirten Salzsäure hernahm, daß nämlich das Oxygen ihre Säure zu schwächen scheint, darum ungegründet, weil ich auf seinen Zustand in derselben nicht Rücksicht nahm.

Das Oxygen wird in der oxygenirten Salzsäure nur schwach zurückgehalten, so daß es leicht die Salzsäure fahren läßt, um sich anderweitig, besonders mit dem verdichteten Hydrogen, zu verbinden, daher zersetzt sich die oxygenirte Salzsäure so leicht; aber das Oxygen dieser Säure

verbindet sich in der That mit den Alkalien; denn ich habe mich davon überzeugt, daß durch eine Beimischung eines Alkali oder einer alkalischen Erde ihre natürlichen Eigenschaften geschwächt wurden, auch nimmt man dies durch den sehr geschwächten Geruch wahr: allein sie wirkt nur als eine schwache Säure auf die Alkalien, weil sie von geringer Dichtigkeit ist, und der von ihrer geringen Wirksamkeit hier hergeleitete Einwurf müßte auch bey der Salzsäure gelten, deren Einwirkung auf die Alkalien ebenfalls geringe ist; indessen wird sie stärker, je mehr die oxygenirte Salzsäure concentrirt wird, und sie treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit Kali und Natron heraus, obgleich diese eine beträchtliche Sättigungscapacität besitzt: eben durch die Verdichtung des Oxygens wird seine Einwirkung auf die Salzsäure erhöht, und diese wechselseitige Sättigung muß in beiden das Bestreben nach andern Verbindungen schwächen: in dem überoxygenirt salzsauren Kali, worin das Oxygen weit stärker verdichtet, und in weit größerer Verhältnißmenge als in der oxygenirten Salzsäure vorhanden ist, sättigt es eine beträchtliche Menge Kali, auf welches es hier vermöge einer abgeleiteten Verwandtschaft wirkt.

Diese Betrachtungen beweisen, daß man das Oxygen als das gewöhnlichste Säureprincip ansehen kann, daß sich aber auch dieselbe Art von Verwandtschaft gegen die Alkalien, in solchen Substanzen finden kann, die gar kein Oxygen enthalten; daß man also nicht immer aus der Acidität einer Substanz auf ihren Gehalt an Oxygen schließen darf; obgleich sie eine Anweisung darauf giebt, ihn darin aufzusuchen: noch weniger darf man aus dem Oxygengehalt ei=

ner Substanz schließen, daß sie die Eigenschaften einer Säure haben muß; im Gegentheil zeigt die Säure eines oxygenhaltigen Körpers, daß das Oxygen darin nur unvollständig gesättigt ist, weil seine Eigenschaften noch vorwalten.

260. So oft sich also ein Körper mit Oxygen verbindet, muß man die in die Verbindung eingehende Verhältnißmenge des Oxygens bestimmen, und die Eigenschaften dieser Verbindung untersuchen; man schreibt mit Recht solchen Substanzen eine starke Verwandtschaft gegen dasselbe zu, die eine große Menge von ihm zu binden und mit sich zu vereinigen vermögen, ohne doch dadurch sauer zu werden, oder die übrigen dem Oxygen eigenthümlichen Neigungen, zum Verbinden, zu zeigen.

Dieses Mittel, die verhältnißmäßige Verwandtschaft verschiedener Substanzen gegen das Oxygen zu beurtheilen, ist ebendasselbe nach welchem man die verhältnißmäßige Sättigungscapacität zwischen den Säuren und Alcalien bestimmen muß (I. §. 88. S. 138.), und es muß, wie mich dünkt, für alle Verbindungsverwandtschaften gelten.

Die einfachen oder unzerlegten Substanzen, gegen welche das Oxygen vorzügliche Wirksamkeit äußert, und mit denen es die merkwürdigsten Verbindungen bildet, sind Wasserstoff, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Stickstoff und die Metalle: die letzten, sammt ihren Verbindungen und den daher rührenden Erscheinungen, werden nachher besonders untersucht werden; unter den übrigen aber behaupten das Hydrogen und der Kohlenstoff hier die erste Stelle.

Es giebt unter allen bekannten Substanzen keine einzige, die sich bei gleichem Gewicht mit einer größern Verhält=

nißmenge Oxygens, unter Verschwindung seiner auszeichnenden Eigenthümlichkeiten verbinden könnte als das Hydrogen; doch verliert auch das Oxygen dabei seine sämmtlichen auszeichnenden Eigenschaften: es sind nur etwa $\frac{16}{100}$ Hydrogen nöthig, um beinahe $\frac{85}{100}$ Oxygen bis auf diesen Punkt zu sättigen.

Ich habe gezeigt, daß die Verbindung zweier luftförmiger Substanzen alsdann erfolgen muß, wenn die Wirkung ihrer stärksten wechselseitigen Wirksamkeit, und folglich die Verdichtung, am größten ist (I. §. 206. S. 378.); eine so große Wirkung der Sättigung, die in den chemischen Verbindungen ohne Beispiel ist, beweiset ein gewaltiges Wirkvermögen im Hydrogen. Man müßte es also für weit wirksamer als das Oxygen erklären, wenn es gegen eine eben so große Anzahl von Körpern eine ähnliche Wirksamkeit zeigte; aber mit mehreren bringt es nur schwache, und mit einer noch größern Menge gar keine Verbindungen hervor, weil seine Einwirkung auf sie zu gering ist, um die Hindernisse, die seiner Vereinigung mit ihnen entgegenstreben, zu überwältigen. Außerdem steht es mit dem Wärmestoff in weit weniger Beziehung, als das Oxygen. Aus diesen Gründen muß man die mancherlei Substanzen vorzüglich nach ihrem Verhältnisse mit dem Oxygen ordnen und untersuchen.

261. Das Hydrogen, dessen specifisches Gewicht in Luftgestalt gegen atmosphärische Luft beinahe 1 zu 13 ist, erhöht in allen Substanzen, deren Bestandtheil es ausmacht, die specifische Leichtigkeit und Flüchtigkeit; vorzüglich theilt es seinen Verbindungen, vermöge seiner herrschenden Verwandtschaft gegen das Oxygen, die Entzündlichkeit mit.

Die Erhöhungen der Temperatur verringern nothwendig die von der Verbindung herrührende Verdichtung, und folglich die Wirkung der wechselseitigen Verwandtschaft zwischen ihren Bestandtheilen: die Wirksamkeit der Verwandtschaft muß also in dem Maaße geschwächt werden, worin die Temperatur steigt, und wenn sie zu dem Punkte gelangt ist, wo die von der Wärme herrührende Ausdehnung und die von der Verwandtschaft herrührende Verdichtung einander das Gleichgewicht halten, so muß die Verbindungskraft äusserst geschwächt seyn.

Wahrscheinlich bewirkt eine starke Electricität durch Hervorbringung eines ähnlichen Erfolgs die Zersetzung des Wassers, wenn dieselbe nicht auf die Entbindung des einen seiner beiden Bestandtheile sich beschränkt, wie bei der Wirksamkeit der Voltaischen Säule. (I. §. 139. S. 227.)

Diese ähnliche Wirksamkeit der Electricität wie der Wärme scheint also zu bestätigen, daß es einen Temperaturgrad giebt, wobei das Wasser nicht mehr zu bestehen vermag, sondern wo es in seine beiden, sich von einander scheidenden Bestandtheile zerlegt wird, wie dies beim Ammonium durch weit geringere Hitze geschieht; die Substanzen, welche es durch bloße Entbindung des Hydrogens zersetzen, beschleunigen nur den Punkt seiner sonstigen Trennung, so wie diejenigen, welche das Ammonium dadurch zerlegen, daß sie sich seines Hydrogens bemächtigen, nur den Zeitpunkt beschleunigen, wo die Wärme allein diese Zersetzung bewirkt haben würde.

Wenn irgend eine Substanz, z. B. Eisen, auf das Oxygen des Wassers einwirkt, während dasselbe zugleich ausge-

dehnt und dadurch die wechselseitige Wirksamkeit seiner Bestandtheile geschwächt wird; so unterstützt die Wirksamkeit der Wärme jene Einwirkung. Doch muß dieser Erfolg beschränkt seyn, weil eine hohe Temperatur auch das Oxygen vom Eisen zu trennen strebt.

Man kann sich bei solchen Zerlegungen, wo mehrere mitwirkende Umstände die gegenseitige Wirksamkeit verschiedener Substanzen abändern, leicht über die verhältnißmäßige Stärke in der Verwandtschaft dieser Substanzen täuschen; man darf z. B. daraus, daß Eisen das Wasser zersetzt, nicht den Schluß machen, es sey mit dem Oxygen stärker verwandt, als das Hydrogen, denn diese Zerlegung erfolgt bloß dadurch, daß das Hydrogen vermöge der Wärme ausgedehnt wird, und unter andern Umständen entzieht hingegen das Hydrogen dem Eisen das Oxygen, so schwierig auch die Wirkung einer äußerst dünnen Substanz ist, wenn sie einer dichten Substanz entgegenstreben soll.

Priestley hat gezeigt, daß sich ein Eisenoxyd vollkommen reducirte, wenn man den Brennpunkt eines Brennglases in einem mit Hydrogen-Luft angefüllten Gefäß darauf richtete; unter diesen Umständen erleidet das Hydrogen geringe Temperaturveränderung und geringe Vermehrung seiner ausdehnsamen Kraft; das Oxygen dagegen erleidet beides in sehr hohem Grade, und läßt das Eisen fahren, um sich mit dem Hydrogen zu verbinden, durch welches es sich im Gegentheil dem Eisen hätte entziehen lassen, wenn beide Körper hier eben so wie bei der Zersetzung des Wassers wirkten. (Anmerkung XIX.)

262. Der Kohlenstoff äußert ebenfalls eine starke Wirk-

samkeit gegen das Oxygen; indessen sind beinahe 16 Gewichtstheile desselben nöthig, um 43 Theile Oxygen zu binden, und die dadurch entstandene Verbindung ist eine ziemlich starke Säure; der Kohlenstoff hat in dieser Verhältnißmenge die Eigenschaften des Oxygens nur zum Theil zu sättigen vermocht; seine Verwandtschaft zu demselben ist also weit schwächer als beim Hydrogen.

Mehrere Erscheinungen werden dadurch verwickelter, daß der Kohlenstoff zugleich mit dem Hydrogen nahe verwandt ist, so daß er leicht luftförmige Verbindungen mit ihm bildet, und etwas davon beständig an sich hält, so lange er im festen Zustande bleibt: außerdem bildet er noch mit dem Oxygen und Hydrogen dreifache Verbindungen: man kennt ihn noch gar nicht anders für sich allein, außer im Diamanten, so weit man nach den bisherigen Versuchen mit dieser merkwürdigen Substanz schließen darf.

Daß das Hydrogen stärker auf das Oxygen einwirkt, wird dadurch bestätigt, daß bei allen Substanzen, worin sich Kohlenstoff und Oxygen befinden, Wasser früher als die Kohlensäure zum Vorschein kommt, wenn anders nicht eine dreifache Verbindung entsteht; so daß die brennbaren Substanzen erst sich verkohlen, das heißt, erst ihr Hydrogen von sich geben, indem sie zugleich ihre übrigen flüchtigen Bestandtheile fahren lassen. Die Temperaturerhöhung schwächt die wechselseitige Einwirkung des Oxygens und Hydrogens; aber weit mehr noch die des Kohlenstoffs, der sich viel weniger als das Hydrogen ausdehnt: auch werden wir ehen, daß das Hydrogen die Kohlensäure zersetzt.

Die

Die Zerlegung des Wassers vermittelst der Kohle wird keinesweges durch eine überwiegende Verwandtschaft des Kohlenstoffs gegen das Oxygen bewirkt: es entstehen unter diesen Umständen zwei Verbindungen: nämlich Kohlensäure und Kohlen-Hydrogen, und beide nehmen einen weit größern Raum ein als der Wasserdunst; so daß die Einwirkung des Wärmestoffs, ohne Rücksicht auf die Mitwirkungen der Verwandtschaften, ihr Entstehen befördern muß.

263. Das Oxygen scheint, als Luft, eine größere Menge von Wärmestoff in sich zu enthalten als alle übrigen Substanzen; denn man kennt keine einzige, aus welcher er bei ihren Zustandsveränderungen so reichlich entweicht.

Man kann diese Eigenschaft nicht geradezu beweisen; denn wenn die Oxygen-Luft beim Uebergange in eine Verbindung ihren Wärmestoff fahren läßt, so kann man die entstandene Wärme auch der andern Substanz zuschreiben, womit sie sich verbindet: beachtet man aber, daß solche Substanzen, worin das Oxygen den größten Theil seines Wärmestoffs an sich behält, z. B. Salpetersäure, oxygenirte Salzsäure, und einige Metalloxyde, sämmtlich einen großen Vorrath davon liefern, sobald das Oxygen in andere Verbindungen übergeht; bedenkt man ferner, daß diejenigen Körper, die, bei ihrer Verbindung mit dem Oxygen, die Entbindung des meisten Wärmestoffs zeigen, bei andern Arten von Verbindungen nur wenig Wärme äußern; so kann man nicht daran zweifeln, daß der größte Theil des beim Verbrennen frei gewordenen Wärmestoffs von der Zustandsveränderung des Oxygens herrühre.

Da man sonst geneigt gewesen ist, die Entbindung des Wärmestoffs bloß den Raumveränderungen der Körper, und besonders der Verdichtung der Luftarten, zuzuschreiben, so möchte man glauben, das Hydrogen trage viel, und sogar das meiste zu der bei Bildung des Wassers entstehenden Wärme bei; aber theils giebt es feste Körper, z. B. den Phosphor, die, mit einer gegebenen Menge von Oxygen=Luft verbunden, noch weit mehr Wärme fahren lassen; theils entsteht viel Wärme bei Zerlegung des Wassers vermittelst der Schwefelsäure und des Eisens, wobey dennoch alles Hydrogen des zerlegten Wassers den ausdehnsamen Zustand wieder annimmt: folglich muß die Wärme aus der Zustandsveränderung des Oxygens entstehen, und der zum Uebergange des Hydrogens in die Luftform erforderliche Wärmestoff muß nur einen geringen Theil dessen betragen, den das Oxygen fahren läßt, indem es aus dem Zustande, worin es im Wasser vorhanden ist, zu demjenigen übergeht, den es bei seiner Verbindung mit dem Eisen hat.

Obgleich die Oxygen=Luft eine große Verhältnißmenge Wärmestoff gebunden hält, den sie mehr oder weniger bei ihren Zustandsveränderungen fahren läßt; so besitzt sie doch nur eine geringe specifische Wärme; denn nach den Versuchen von Lavoisier und Laplace verhält sich ihre specifische Wärme zu der des Wassers nur wie 60 zu 100; woraus immer mehr hervorgeht, daß die specifische Wärme mit der absoluten in keinem bestimmten Verhältnisse steht. (I. §. 150. S. 245.)

264. Da Oxygen und Hydrogen sich nicht bloß in der luftförmigen Gestalt miteinander verbinden, sondern auch

Wasser hervorbringen können, wenn sie sich in einer oder auch in zwey einzelnen Substanzen schon im Zustande der Verbindung befinden; so entsprechen die vom Wärmestoff, und vorzüglich von dem aus dem Oxygen entbundenen Wärmestoff, herrührenden Erscheinungen, dem Zustande worin sich das Oxygen jedesmal in den Verbindungen befindet, die er, um Wasser mit dem Hydrogen hervorzubringen, verläßt.

Diese weitgreifenden Eigenschaften des Oxygens waren größtentheils unbekannt, bis Lavoisier dessen Verbindungen kennen lehrte, und die zahlreichen davon abhängigen Erscheinungen zergliederte: es war ein glücklicher Zeitpunkt für die Chemie, da Black den Grund zu der Theorie der Wärme legte; da Priestley durch neue Verfahrungsarten eine große Anzahl von sonst übersehenen Luftarten entdeckte; da Cavendish mit den feinsten Untersuchungen der Chemie die Anwendung einer lichtvollen Naturlehre verband; da Bergmann alle Verfahrungsarten vorschrieb, um die chemische Wirksamkeit zu leiten, und ihre Wirkungen zu ordnen; da Scheele neue Erden, Metalle, Säuren, Verbindungen entdeckte; da Guyton alle Meinungen sammelte und gegen einander abwog; da Fourcroy anfing, die schnellen Entdeckungen, bei denen er mitwirkte, glänzend bekannt zu machen. Lavoisiers Versuche entschleierten damals schnell eine große Menge von Erscheinungen, welche die Chemiker vorher entweder gar nicht, oder nur unvollständig, durch erdichtete aber für wahr gehaltene Voraussetzungen erklären konnten: wodurch ihm die erste Stelle unter den französischen Chemikern gesichert wurde.

Bei der Verbindung des Oxygens mit den übrigen

Substanzen zeigen sich nach der Menge des dabei entwickelten Wärmestoffs ungleiche Erscheinungen: ist dieselbe sehr unbeträchtlich, so findet eine bloße Verbindung mit ihm (Oxygenation) statt; ist sie beträchtlich, und bringt sie viele Wärme und sogar Licht hervor, so macht sie die sogenannte Verbrennung aus, und der sie erleidende Körper heißt eigentlich brennbar oder entzündlich. Beide Arten von Verbindung sind also nur einem unbestimmten Grade nach verschieden: indessen ist es rathsam, sie von einander zu unterscheiden, und die Oxygenation als eine allgemeinere Erscheinung, die Verbrennung oder Entzündung aber, als eine besondere Eigenschaft einiger oxygenirbaren Körper, bei besonders für die Wirksamkeit des Oxygens günstigen Umständen, zu betrachten: die Oxygenation, in ihrem ganzen Umfange genommen, begreift die meisten chemischen Erscheinungen unter sich, und ist die unmittelbare Ursache davon oder wirkt dabei mehr oder weniger mit.

Die beiden Substanzen welche außer den Metallen, dem Phosphor und dem Schwefel die Erscheinungen des Verbrennens zeigen — welches sich einzig durch die große Verhältnißmenge des dabei entbundenen Wärmestoffs von der bloßen Oxygenation unterscheidet — sind das Hydrogen und der Kohlenstoff, deren Verbindungen mit dem Oxygen das Wasser und die Kohlensäure liefern: von dem Hydrogen und Kohlenstoff rühren in den übrigen zusammengesetzten Körpern die auszeichnenden Eigenschaften her, wodurch sie unter die entzündbaren oder brennbaren Substanzen gehören.

Von der Bildung des Wassers und der Kohlensäure entspringen also vorzüglich die Erscheinungen des Verbrennens,

es mag nun mit einer großen Veränderung der Temperatur verbunden seyn, oder weniger in die Sinne fallende Wirkungen zur Folge haben, nämlich ein langsames und nicht sichtbares Verbrennen, und Zustandsveränderungen die nachher bei der chemischen Wirksamkeit bemerkbar werden. Eine so große Wichtigkeit beim Hervorbringen der chemischen Erscheinungen macht es nothwendig, sich von diesen beiden Arten der Verbindung die genauest mögliche Vorstellung zu verschaffen.

Zweites Kapitel.

Von der wechselseitigen Einwirkung des Oxygens und Hydrogens, und von der Wirksamkeit des Wassers.

---

265. Man kann zwey Verfahrungsarten unterscheiden, wodurch der denkwürdige Vorgang der Wasserzusammensetzung so zu Stande gebracht wird; daß alle Resultate davon sich bestimmen lassen.

Bei der ersten, welche Lavoisier und Meusnier, sowie alle diejenigen anwandten, die späterhin die erste Genauigkeit noch zu erhöhen suchten, füllt man einen Ballon mit Oxygen-Luft, läßt Hydrogen-Luft dazutreten, veranstaltet das Verbrennen vermittelst der Electricität, und läßt wechselsweise neue Hydrogen-Luft und Oxygen-Luft aus ihren Behältnissen, den sogenannten Gasometern, hinzu, aus deren Einsinken ins Wasser man die von ihnen ausgetretene Menge Luft bestimmt; so daß die Verbrennung durch gehörige Verhältnißmenge beider Luftarten so lange unterhalten wird, bis der luftformige Rest der Verbrennung dieselbe nicht wei-

ter zuläßt: alsdann zieht man, wenn man die Operation fortsetzen will, die Luft vermöge einer Luftpumpe heraus, und fängt sie von neuem an *).

Bei der zweiten Verfahrungsart brachte Monge **) in einen luftleer gemachten Ballon so viel Oxygen-Luft, daß sie bei der Temperatur und dem Druck der Atmosphäre den zwölften Theil seines Raumes eingenommen haben würde; darauf füllte er ihn vollends mit Hydrogen-Luft: nachdem er die Verbindung zwischen dem Ballon und den eingetheilten Cylindern, aus welchen die Luftarten kamen, unterbrochen hatte, entzündete er die Mischung durch den elektrischen Funken: er brachte ein neues zwölftel Oxygen-Luft hinein und so weiter: wenn der luftförmige Rückstand nicht weiter explodirte, so zog er ihn vermittelst einer Luftpumpe heraus, und ließ von neuem die Luftarten zu wiederholten Explosionen hinein.

Dieses Verfahren hat die Unbequemlichkeit, die Gefäße durch die Explosionskraft in Gefahr zu setzen; ***) aber die eingetheilten Cylinder, wodurch Monge die Menge der Luftarten maß, sind eben so genau und weit wohlfeiler als die Gasometer.

Bei beiden Verfahrungsarten erhält man das Wasser mehr oder minder rein, und einen luftförmigen Rückstand; dieser besteht: 1) aus Stickluft, welche immer mit der

---

*) Mém. de l'Acad. 1782. **) Ebendaselbst 1783.

***) Man kann alle Gefahr vermeiden, wenn man überhaupt nur ⅕ der Luft, welche der Ballon bei gleichem Druck und Temperatur fassen könnte, einfüllt. Man vergl. Scherers Journal der Chemie. Bd. X. S. 310. F.

Oxygen-Luft in geringerer oder größerer Verhältnißmenge, nach Verschiedenheit der Substanzen woraus man dasselbe erhält, verbunden ist; gewöhnlich nimmt man dazu oxygenirtsalzsaures Kali, woraus man es in der größten Reinheit bekommt, oder Mangan- oder Queckſilberoxyd; 2) aus Kohlensaurer Luft, welche gewöhnlich mehr oder weniger der Oxygen-Luft beigemischt ist, wenn man sie aus Quecksilberoxyd oder Manganoxyd erhalten hat: man verringert diese Kohlensäure sehr, wenn man die Luft in Kalkwasser wäscht; doch kann man sie ihr dadurch nicht gänzlich entziehen: ein Theil kommt auch aus der Hydrogen-Luft, worin es entweder aufgelößt oder durch Verbrennen des Kohlenstoffs gebildet ist, von welchem die Hydrogen-Luft immer mehr oder weniger enthält, wenn man sie, wie gewöhnlich, durch Eisen entbindet. 3) In dem Augenblick, wo die Operation geendigt wird, findet sich neben der Kohlensäure und der Stickluft noch mehr oder weniger Oxygen-Luft und Hydrogen-Luft, die sich aber wegen der übrigen beigemischten Luftarten, wodurch das Verbrennen gehindert wird, nicht mit einander haben verbinden können.

Um die Resultate der Operation mit den Mengen der angewandten Luftarten zu vergleichen, hat man vorher das specifische Gewicht dieser Luftarten bei einer gewissen Temperatur bestimmt; man untersucht hernach den Rückstand, der nebst dem hervorgebrachten Wasser ihrem Gewicht gleich kommen muß.

266. Die gebildete tropfbare Flüssigkeit ist nicht immer reines Wasser; oft enthält sie Salpetersäure, deren Menge man durch Kali erforscht, welches sich damit neutralisirt.

Cavendish, der zuerst *) bemerkt zu haben scheint, daß das bei diesem Verbrennen erzeugte Wasser aus der Verbindung zweier luftartigen Flüssigkeiten entsteht, und daß es am Gewicht ihnen gleich kommt, hat auch zuerst das Entstehen der Salpetersäure bei der Wasserbildung beobachtet **). Diese Säure entsteht, nach seinen Beobachtungen, wenn die angewandte Oxygen-Luft eine etwas beträchtliche Menge Stickluft enthält; man vermehrt sie, wenn man eine gewisse Verhältnißmenge von Stickluft zur Oxygen-Luft hinzuthut, etwa bis auf den vierten Theil seines Umfangs; dagegen erhält man weniger Säure, wenn man sich der atmosphärischen Luft bedient, worin über drei Viertheile Stickluft sind; und endlich vermeidet man die Bildung der Salpetersäure, wenn man eine hinreichende Menge Hydrogen-Luft nimmt, so daß keine Oxygen-Luft frei bleibt.

Von der andern Seite haben Fourcroy, Vauquelin und Seguin beobachtet, daß sich gar keine Salpetersäure erzeugt, wenn das Verbrennen sehr langsam vorgeht, daß aber diese Verbindung zum Vorschein kommt, sobald das Verbrennen eine gewisse Lebhaftigkeit erreicht.

Die Wärme wirkt hier eben so wie die Electricität, in dem Versuche, durch welchen Cavendish die Salpetersäure erzeugte; aber wir haben gesehen, daß die Wirkungen der Electricität mit den Wirkungen einer weit höhern Tempera-

---

*) Bericht an die Akademie, von Lavoisier, Brisson, Meusnier und Laplace. Sammlungen von Memoiren, von Seguin, T. II. S. 309.

**) Philos. Transact. 1784.

tur übereinstimmen, als die Einwirkung des Lichts oder das Sieden des Wassers hervorbringt (I. §. 135. S. 218); so daß die Salpetersäure nur bei einer gewissen Lebhaftigkeit des Verbrennens erzeugt werden kann.

Bei dieser Erzeugung einer Säure kommt ein Umstand vor, der vielleicht beachtet zu werden verdient. Keir hatte ein Wasser untersucht, welches Priestley durch Verbrennen der Hydrogen-Luft erzeugt hatte, und worin etwas Säure und ein wenig Kupferoxyd enthalten war: er sagt,*) daß er die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang mit destillirtem Wasser und reiner Salpetersäure im Sieden gehalten habe, um alles etwa darin befindliche Salpetergas daraus zu treiben, und daß dennoch die Silberauflösung daraus Salzsäure niedergeschlagen habe: er schließt daraus, daß sich, wie bei mehreren andern Vorgängen der Natur, Salzsäure mit Salpetersäure erzeuge.

Auch Cavendish hatte bemerkt, daß die von ihm gebildete Salpetersäure mit der Silberauflösung einen kleinen Niederschlag gab; allein er schrieb denselben dem salpetrichten Zustande der Säure zu, und er fand, daß das salpetersaure Kali, zu salpetrichtsaurem gemacht, ebenfalls einen Niederschlag hervorbrachte: indessen will ich bemerken, daß die mit Salpeterluft stark geschwängerte Salpetersäure gar keinen Niederschlag mit der Silberauflösung giebt, und daß man ebenfalls keinen erhält, wenn man eine große Menge Salpeterluft durch eine Silberauflösung streichen läßt: es verhält sich in dieser Rücksicht mit der Silberauflösung an-

*) Philos. Transact. 1788.

ders als mit der Goldauflösung; denn aus dieser kann man, wie Tennant gezeigt hat, *) vermöge eines salpetrichtsauren Salzes das Gold im metallischen Zustande niederschlagen.

Nach den bisherigen Bemerkungen kann man die Operation leicht so einrichten, daß man bloß reines Wasser erhält, und von der Bildung der Salpetersäure, sowie von den Umständen die ihr hinderlich oder beförderlich sind, sich Rechenschaft geben.

Ist nur sehr wenig Stickstoff vorhanden, so hält ihn die nicht verbundene Oxygen-Luft an sich, und es entsteht keine Salpetersäure: diese kann sich nur bei einer höhern Temperatur bilden als zur Erzeugung des Wassers nothwendig ist; so daß bei einem sehr schwachen Verbrennen das Wasser selbst dann rein ist, wenn die gebrauchte Oxygen-Luft eine zur Hervorbringung dieser Säure schickliche Verhältnißmenge Stickluft enthält: und ist die Verhältnißmenge desselben so wie bei der atmosphärischen Luft; so kann man nur sehr wenige oder selbst gar keine Säure erhalten, weil das Verbrennen dann nicht sehr lebhaft ist: ist endlich die Hydrogen-Luft während des ganzen Vorganges in hinreichender Verhältnißmenge vorhanden, so entsteht keine Salpetersäure, weil das Wasser vorzugsweise gebildet wird, und also die Hydrogen-Luft die Salpetersäure bei einer hohen Temperatur zersetzen würde. Man sieht daher, daß bei Monge's Versuch, wo die Hydrogen-Luft stets überschüssig vorhanden war, ungeachtet der ziemlich bedeutenden dabei befindlichen Menge von Stickluft, keine Salpetersäure entstehen durfte: auch

*) Philos. Transact. 1797.

zeigte das von ihm erhaltene Wasser fast keine Spur von Säure.

Um den Unzuverlässigkeiten auszuweichen, die das in den zu verbindenden Luftarten etwa aufgelößt befindliche Wasser hätte veranlassen können, ließen Lavoisier und Meusnier diese Luftarten durch getrocknetes salzsaure Kali gehen, das sich in den Zuleitungsröhren zu dem Ballon befand, worin die Verbindung vorging. Hiernach konnten sie nur eine höchst geringe Menge davon enthalten, wodurch die Resultate gar nicht unsicher werden können; indessen beweisen diese Resultate, daß das Wasser beinahe aus 85 wägbaren Theilen Oxygen und aus 15 Theilen Hydrogen besteht, eine Angabe womit man sich für gewöhnliche Umstände begnügen kann: allein der von Fourcroy, Vauquelin und Seguin mit einem schwer zu erreichenden Grade von Genauigkeit angestellte Versuch zeigt folgende Verhältnisse für das zur Zusammensetzung des Wassers gehörige Oxygen und Hydrogen: am Gewicht Oxygen 85,662; Hydrogen 14,338: an Umfange der zum Verbrennen dienenden Luftarten, Oxygen = Luft 15,837; Hydrogen = Luft 32,517; so daß sich der Umfang der Oxygen = Luft und der Hydrogen = Luft wie 1 zu 2,050 verhält *).

267. Man findet in dem Wasser keine Spur von den Grundverwandtschaften des Oxygens und Hydrogens; sie scheinen durch einander vollständig gesättigt: da indessen diese beiden Bestandtheile nicht bloß gegen einander, sondern auch mit andern Substanzen verwandt sind, so besitzt das

*) Mém. de l'Acad. 1790.

Wasser noch eine kräftige, obgleich von der eigenthümlichen Verwandtschaft des Oxygens und Hydrogens verschiedene, abgeleitete Verwandtschaft. Es äußert die auszeichnenden Eigenthümlichkeiten der andern Substanzen nicht, so lange es nicht zerlegt wird: ein Theil seiner Wirkungen zeigt sich bei den Abständen des Thermometers zwischen dem Eispunkt und Siedepunkt, indem es die hygrometrischen Erscheinungen hervorbringt; allein oft bindet die Verwandtschaft eine andere Menge von Wasser mit weit stärkerer Kraft, und wir werden sehen, daß der Alaun den zehnten Theil seines Gewichts beim höchsten Grade der Hitze davon an sich halten kann. *)

Diese Verwandtschaft des Wassers ist, durch ihren Einfluß auf die wechselseitige Wirksamkeit der Massentheilchen einer Substanz oder einer Verbindung, die Hauptursache der Absonderungen, die vermöge einer ungleichen Auflöslichkeit erfolgen. Ich habe mich mit diesen Wirkungen im ersten Theile dieses Werks hinlänglich beschäftigt; indessen will ich hier an diejenigen erinnern, die am unmittelbarsten von der Wirksamkeit des Wassers und von seinen verschiedenen Zuständen herrühren.

Die Wirksamkeit des Wassers auf die festen Körper schwächt die Aeußerungen der wechselseitigen Einwirkung zwi-

*) Anmerkung zu den Worten: „ein Theil seiner Wirkungen zeigt „sich . . . an sich halten kann.“ Der Sinn ist: Wasser, welches an einen andern Stoff gebunden ist, wird durch Wärme verflüchtigt; doch kann eine kräftige Verwandtschaft einen Theil selbst in hoher Hitze festhalten. F.

schen den Massentheilchen in ihnen oder in ihren Verbindungen, und wenn es kräftig genug wirkt, so bringt es sie in einen tropfbaren Zustand: allein die festen Körper setzen ihm ihre Wirksamkeit gerade entgegen, und bringen es selbst, wenn dieselbe überwiegend ist, in den festen Zustand: sie beschleunigen den Punkt seines Gefrierens, so wie es seinerseits den Punkt ihres Schmelzens durch den Wärmestoff beschleunigt.

Die festen Körper, womit sich das Wasser verbindet, wirken also darauf eben so, wie eine Erniedrigung der Temperatur: es wird ebenfalls dadurch fest, doch mit dem Unterschiede, daß die Erscheinung des Gefrierens, wenn seine Massentheilchen bloß ihrer gegenseitigen Wirksamkeit folgen, nur nach und nach eintritt, so daß die zuerst fest werdenden eine mehr oder weniger symmetrische Stellung annehmen können, wodurch der Umfang des gefrierenden Wassers vergrößert wird, da es hingegen, wenn es in andern Körpern, z. B. in Salzen, fest wird, diese zufällige Vergrößerung seines Umfanges nicht erleidet: man sieht dieses daraus, daß sich die Salze beim Krystallisiren verdichten (I. §. 142. S. 234.); wenn das Wasser den Umfang des Eises annähme, so müßten sie im Gegentheil beim Uebergange zum festen Zustande einen größern, und beim Schmelzen einen kleinern Raum einnehmen.

Wenn das Wasser auf diese Weise den festen Zustand, vermöge der Einwirkung der Massentheilchen der Salze, annimmt, so kann es ihnen, im Verhältniß seiner Menge, die Eigenschaften mittheilen, die von der wechselseitigen Einwirkung fester Grundtheilchen herrühren: es dient zum Zwischenmittel und gleichsam zum bindenden Kitt zwischen denselben;

aber es macht sie mehr oder weniger durch die Wärme schmelzbar. Ist es in geringer Verhältnißmenge vorhanden, so hat es auf ihre symmetrische Anordnung keinen Einfluß; in größerer Menge aber scheint es die Form der Krystallisation zu verändern. (Anmerkung XIV. Th. I. S. 443.)

Wenn es einigen Körpern die Tropfbarkeit mittheilt, kann es den Sättigungszustand der Verbindungen durch seine stärkere Einwirkung auf den einen ihrer Bestandtheile abändern; aber nur durch diese Abänderung trägt es zu dem aus seiner Wirksamkeit entspringenden Sättigungszustande bei.

Das Wasser bleibt noch wirksam gegen die übrigen gasartigen Substanzen: es kann mehr oder weniger davon auflösen und ihren Umfang verkleinern; doch ist diese Verkleinerung gewöhnlich weit unbeträchtlicher, als bei kräftigern Verbindungen, wie man aus der viel größern Leichtigkeit sieht, womit man ihnen den ausdehnsamen Zustand wiedergiebt.

Die in diesem Zustande der Auflösung noch übrige ausdehnsame Kraft dieser Substanzen, so wie des Wassers selbst, macht ihre Spannung aus, vermöge deren ein Theil die Luftformen wieder annimmt, sobald der Druck sich verringert, oder die Verwandtschaft der atmosphärischen Luft die Spannkraft unterstützt; man erhöht sie durch die Wärme und befördert dadurch die Entbindung luftartiger Substanzen, auf ähnliche Art als wenn man einer stärkern Verwandtschaft, wodurch sie in einer Verbindung zurückgehalten werden, eine veste Grundlage entgegensetzt; aber diese Spannung muß nach der Verhältnißmenge des Wassers verschieden seyn, wie sie es beim Aether nach der Einwirkung der Alkohols ist (Anmerkung XVII. Th. I. S. 544.), und was ich über die verhältniß=

mäßige Spannung des Alkohols und des Ammoniums gesagt habe (I. §. 165. S. 305.) gilt für diese Substanzen, so wie für die Salzsäure und für alle tropfbaren Körper, die aus der Verbindung eines Gas mit dem Wasser oder mit einer andern tropfbaren Flüssigkeit bestehen, nur in so fern, als man sie in einem gleichförmigen Zustande annimmt.

Man sieht aus den verschiedenen eben vorgetragenen Vergleichungen, daß das Wasser vermöge einer ähnlichen Verwandtschaft wirkt, wie alle diejenigen Substanzen, welche die Eigenschaften der übrigen nicht durch Einfluß auf ihren Sättigungszustand abändern. Dies thut es aber sogleich, sobald er sich zerlegt, und alsdann entstehen Verbindungen mit besondern Eigenthümlichkeiten, wovon die vornehmsten der Reihe nach untersucht werden sollen.

Das im Wasser aufgelöst gehaltene Oxygen verbindet sich leicht mit andern Substanzen: so gelangt das aus einer grünen, schwefelsauren Auflösung niedergeschlagene Eisenoxyd im Wasser zu einer höhern Oxydationsstufe *); die phosphorhaltige Stickluft wird leuchtend und ein Theil der Salpeterluft wird zur Säure. Man vertreibt diese Luft durch das Sieden nur zum Theil; denn die phosphorhaltige Stickluft wird noch mit destillirtem und selbst hernach gekochtem Wasser leuchtend.

Eine kräftigere Einwirkung ist nothwendig, um das Wasser zu zersetzen, ein starker elektrischer Schlag, wodurch zugleich die Oxygenluft und Stickluft ausgetrieben werden, die sonst im destillirten Wasser aufgelöst seyn konnten **). Ge-

*) Scheele über Luft und Feuer.

**) Tennant, philos. Trans. 1797.

wöhnlich aber wirken mehrere Kräfte gemeinschaftiich bei diesem Zerlegen, durch welches die Resultate der Zusammensetzung aufs genügendste bestätigt werden.

268. Gewöhnlich bedient man sich zu diesem Zwecke des Eisens, bei der gewöhnlichen Temperatur kann es nur kaum die Zerlegung des Wassers bewirken, aber bei einer höhern, wo die Cohäsionskraft seiner Theile stark geschwächt wird, erfolgt sie viel leichter. Das Metall nimmt nicht die ganze Menge von Oxygen an, womit es sich in der atmosphärischen Luft zu verbinden vermag; sondern es nimmt nur etwas mehr als den vierten Theil davon dem Gewichte nach, so daß seine Einwirkung auf das Oxygen bei diesem Oxydationsgrade nicht weiter hinreicht, um die Zersetzung des Wassers zu bewirken.

Selbst unter diesen Umständen scheint die Zersetzung nur durch die Beihülfe der ausdehnenden Kraft des Wärmestoffs auf die Hydrogen-Luft erfolgen zu können, weil dieses ohne jene Kraft seinerseits das ganze Eisenoxyd zerlegen kann (261).

Die Mitwirkung einer Säure, welche sich mit einem Metall als Oxyd zu verbinden strebt, befördert die Zersetzung des Wassers; so daß alsdann das Metall welches allein sie nicht zu bewirken vermöchte, diesen Erfolg hervorbringt, wie man es an dem Kupfer sieht, welches man in Salzsäure auflöset, und welches allein das Wasser nicht zu zerlegen vermochte.

Dieser Zersetzung des Wassers, vermittelst deren sich ein Metall in einer Säure auflösen kann, und welche auf mehrere chemische Erscheinungen das größte Licht wirft, wurde von Laplace gemuthmaßt, sobald unmittelbare Versuche die Zusammensetzung des Wassers bewiesen hatten: daß diese

Wirkung

Wirkung statt finde schloß er daraus, weil die zur Auflösung dienende Säure nicht zerlegt wurde, und weil das mit dem Metall sich verbindende Oxygen nur von der Zersetzung des Wassers herrühren konnte *): und dieser Schluß ist bald eine sehr fruchtbare und allgemein anerkannte Wahrheit geworden.

Das durch die Verbrennung der Hydrogen-Luft hervorgebrachte Wasser erfordert, bei gleicher Temperatur mit den Luftarten woraus es entsteht, und bei gleichem Druck, eine weit geringere Menge von Wärmestoff; dieser hat also durch die zwischen Oxygen und Hydrogen eingetretene Verbindung **) an Verbindungskraft verloren: seine überschüssige Menge entweicht zum Theil als Licht und strahlender Wärmestoff, zum Theil erhebt sie das Wasser zu einer weit höhern Temperatur, als in den Luftarten vorhanden war, woraus es sich bildete, und es wird dadurch nun weit stärker ausgedehnt: durch die Hitze, welche es zu Dunst macht, wird sein Umfang beinahe 1600 Mahl größer, als im tropfbaren Zustande. Wenn man das specifische Gewicht der Oxygen-Luft und Hydrogen-Luft in Betracht zieht, woraus dieses Wasser erzeugt ist; so sieht man, daß das eben gebildete Wasser, bei gleicher Temperatur mit den beiden Luftarten, einen weit geringern Raum, als diese einnehmen würde, wenn es sich in dem Augenblicke seiner Erzeugung auf keinem

*) Mém. de l'Acad. 1781.

**) Man sieht leicht, daß Verbindungskraft hier nichts anders sey, als specifische Wärme, oder Capacität. Schade nur, daß ihre genaue Bestimmung bei Gasarten und Dünsten so großen Schwierigkeiten unterworfen ist. F.

höhern, als dem Siedepunkte befände; allein seine Temperatur ist weit höher: daraus folgt, daß es einen viel größern Umfang einnimmt, als die Luftarten woraus es entstanden ist; daher rührt es, daß, bei der Verbindung einer gar zu großer Menge von Hydrogen- und Oxygen-Luft, das Gefäß mit einem Knall zerspringt.

Diese Kraft im Wasserdunst darf nicht für einen Zuwachs an Ausdehnsamkeit gehalten werden, weil sie nur von der Veränderung der Temperatur herrührt: wenn diese nur auf eben die Höhe zurück gebracht wird, worauf sich die Oxygen- und Hydrogen-Luft vor ihrer Verbindung befanden, so hat der Dunst ungefähr ein doppelt so großes specifisches Gewicht, als die Mischung der beiden Luftarten, und kann daher nur einen schwachen Druck ausüben. Bei weiterer Verminderung der Temperatur geht er in den tropfbaren Zustand über, und wenn die Temperatur dem Gefrierpunkte nahe kommt, so bringt die wechselseitige Einwirkung der Massentheilchen die Cohäsionskraft zur Wirksamkeit.

Man hat die Wirkung der beim Verbrennen des Hydrogens entwickelten Wärme mit der zum Schmelzen des Eises nöthigen Wärme verglichen *): man hat gefunden, daß ein Gewichtstheil Hydrogen-Luft, beim Verbinden mit einer verhältnißmäßigen Menge Oxygen, etwas mehr als 300 Theile Eis schmelzte; so daß, bei der Erzeugung Eines Theils Wasser, Wärme genug entbunden wird, um beinahe 50 Theile Eis zu schmelzen, oder um 50 Theile Wasser von dem Gefrierpunkte bis aus 75 Grad des 100 theiligen Thermome-

*) Mémoires recueillis par Séguin, Tom. I.

ters (60° R.) zu bringen *), welches für die Temperatur des Wasserdunstes, im Augenblicke seiner Bildung, (50 Mahl 75, oder) 3750 Grad jener Eintheilung (3000° R.) über den Punkt geben würde, worauf sich die Luftarten bei ihrer Verbindung befinden — wenn nicht ein Theil Wärme auf die Verwandlung des Wassers in Dunst verwendet, und im Verhältniß der bewirkten Ausdehnung gebunden würde, und wenn nicht ein andrer Theil als Licht oder strahlende Wärme davon ginge.

Da die Luftform beim Oxygen und Hydrogen nicht nothwendig ist, damit sie in Verbindung treten; sondern da sie auch Wasser hervorbringen können, wenn sie schon beide mit eben derselben oder auch mit zwei einzelnen Substanzen verbunden sind; so entsprechen die Erscheinungen, die vom Wärmestoff, und besonders von demjenigen herrühren, den das Oxygen fahren läßt, dem jedesmaligen Zustande des Oxygens in den Verbindungen, woraus es, um mit dem Hydrogen Wasser zu bilden, entweicht. (264)

269. In Ansehung der Verfahrungsarten, wobei man sich der Einwirkung des Wassers bedient, und beim Erklären der davon abhängigen Erscheinungen, muß man also einen Unterschied machen zwischen solchen: die von jener Verwandtschaft des Wassers herrühren, nach welcher es sich mit den Substanzen vereinigt, ohne in seinem Sättigungszustande Veränderung zu leiden, und ohne sie in jenen Substanzen zu bewirken — und zwischen denen, die von Verände-

*) (weil nämlich 1 Theil Hydrogen beinahe 6 Theile Wasser erzeugt.) F.

rungen der Sättigung herrühren, die dadurch in einer Verbindung entstehen, daß das Wasser sich lieber mit dem einen als mit dem andern seiner Bestandtheile verbindet (I. §. 216. S. 401.) — und endlich zwischen denjenigen, wobei seine Bestandtheile eine Abänderung der Verbindung und Sättigung erleiden und bewirken.

Eben so muß man die Zustandsänderungen unterscheiden, die es durch Ungleichheiten der Temperatur, oder durch Einwirkung anderer Substanzen erleidet: durch beide Mittel kann es in den ausdehnsamen und festen Znstand übergehen.

Endlich verschluckt oder entbindet es nach seinen Veränderungen den Wärmestoff, und die Bestandtheile, welche es erzeugen, lassen denselben bei ihrer Verbindung, je nachdem sie mehr oder weniger von ihm enthielten, in größerer oder geringerer Menge fahren, um nur diejenige beizubehalten, die ihm in seinem jetzigen Zustande zukommt.

Drittes Kapitel.

Von der Kohle und der Kohlensäure.

270. Der vorwaltende Charakter der Kohle ist ihre starke Verwandtschaft gegen das Oxygen; doch ist auch ihre Verwandtschaft gegen das Hydrogen kräftig, und eben durch die gegenseitigen Verwandtschaften dieser drei Bestandtheile werden die daraus hervorgehenden Verbindungen und deren eigenthümliche Wirkung verwickelt: eben daher ist es schwer, die Thatsachen, woraus sich die Zusammensetzung der Kohle ergiebt, die unterscheidenden Eigenthümlichkeiten, die sie in ihre Verbindungen bringt, und die Erscheinungen, die von

der Einwirkung ihrer Bestandtheile abhangen können, gehörig zu ordnen. Ich werde, in diesem Kapitel, die Zusammensetzung und die Eigenschaften so wohl der Kohle, als der Kohlensäure die aus der Verbindung jener mit dem Oxygen entsteht, vorzüglich betrachten; dann, in dem folgenden, von den Eigenschaften der Luftarten handeln, deren unterscheidende Eigenschaften von dem Kohlenstoff und dem Hydrogen herrühren: allein manche in diesem Kapitel abgehandelte Gegenstände werden erst in dem folgenden die nöthige Aufklärung erhalten können.

Die Kohle ist keine einfache Substanz, daher hat man den in ihrer Zusammensetzung vorwaltenden Bestandtheil den Kohlenstoff genannt, weil von diesem ihre unterscheidenden Eigenschaften und vorzüglich ihre Feuerbeständigkeit herrührt, vermöge deren sie der kräftigsten Einwirkung der Wärme widersteht, wenn nicht dieselbe etwa durch die Bildung einer Verbindung überwältigt wird.

Die Kohle erzeugt durch ihre Verbindung mit dem Oxygen die Kohlensäure. Lavoisier, dem man diese wichtige Entdeckung verdankt *), bemühte sich, durch mehrere Versuche die Verhältnißmengen des Kohlenstoffs und Oxygens darin zu bestimmen, aber er konnte hierbei, wie er selbst gestand, nicht zu der gewünschten Genauigkeit gelangen: aus einigen seiner Versuche ergaben sich 28 Gewichtstheile Kohlenstoff auf 72 Oxygen, aus andern 24 Kohlenstoff auf 76 Oxygen.

Diese Bestimmung würde höchst wichtig seyn, nicht bloß

*) Mém. de l'Acad. 1781.

um über die Erzeugnisse des Verbrennens zu urtheilen, sondern auch um die Zusammensetzung sehr vieler Substanzen kennen zu lernen, worin sich die Kohle zugleich mit dem Hydrogen befindet, und endlich um sowohl die von dem einen oder dem andern dieser Bestandtheile abhängenden Eigenschaften, als auch die mancherlei Verbindungen richtig zu beurtheilen, welche successiv entstehen können, wenn in den Kräften, durch welche sie bestehen, eine Veränderung vorgeht.

271. Lavoisier erkannte bei seinen Versuchen über das Verbrennen der Kohle an, daß darin Hydrogen enthalten sey, das während der Entstehung der Kohlensäure zugleich Wasser bildete: er schätzte, nach dem Gewicht dieses Wassers, die Verhältnißmenge des in der Kohle enthaltenen Hydrogens bei einem Versuche auf $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts: da er aber bei der Anwendung einer ausgeglüheten Kohle kein Wasser bemerkte, so hielt er sie in diesem Zustande von Hydrogen frey.

Indessen hat Kirwan beobachtet, daß Kohle die er lange in der Rothglühhitze gehalten hatte, wenn man sie in einer Retorte mit einer Mischung von Schwefel im Feuer behandelte, eine große Menge Schwefel-Hydrogen-Luft mit etwas wenigem bloßer Hydrogen-Luft gab *).

Da man vor kurzem ein anderes Resultat angegeben hat; **) so habe ich den Versuch mit einer Kohle wiederholt, die den Augenblick vorher in einem Schmiedefeuer stark

*) Philos. Transact. 1785.

**) Annales de Chimie, No. 125.

geglüht war: aus 30 Grammen Kohle und 20 Grammen Schwefel in einer Porzellan-Retorte, erhielt ich über 100 Kubik-Centimeter Schwefel-Hydrogen-Luft *), welches ich durch sein Verbrennen, und durch seine Auflösung im Wasser, die mit den metallischen Salzen die gewöhnlichen Wirkungen zeigte, als solches erkannte. Die Entwickelung dieser Luft hörte nur darum auf, weil sich der Schwefel gänzlich sublimirt hatte; und ohne Zweifel würde man noch mehr Schwefel-Hydrogen erhalten haben, wenn man zu der in der Retorte gebliebenen Kohle wieder Schwefel hinzugethan hätte.

Wenn auch die ausgeglühete Kohle kein Schwefel-Hydrogen gegeben hätte, so dürfte man daraus noch nichts gegen das Vorhandensein des Hydrogens in ihr schließen, weil dasselbe, wegen seiner zu sehr verringerten Verhältnißmenge, durch eine zu große Kraft zurückgehalten werden konnte, als daß der Schwefel, den seine Flüchtigkeit bald entfernt, noch mehr davon hätte ausscheiden können: da man aber ungeachtet dieses Umstandes ihn aus der stark geglüheten Kohle, und bei einer weit geringern Hitze bekommt, als sie vorher ausgehalten hatte, und da man über das Vorhandensein des Hydrogens in dem Schwefel-Hydrogen keinen Zweifel hegt; so beweiset diese Thatsache geradezu, daß selbst die einem starken Glühen ausgesetzte Kohle noch Hydrogen enthält.

Diejenigen, welche bei Lavoisier's Versuchen über das Verbrennen der stark geglüheten Kohle zugegen gewesen sind,

*) d. i. 496 deutsche Gran Kohle, und 331 Gran Schwefel, gaben 5,6 Berl. Cub. Zoll Gas. F.

können sich erinnern, daß sich immer an den Wänden des Gefäßes Wasser absetzte, welches sich in Streifen zeigte, und selbst beim Anfange des Verbrennens so hinabfloß; aber beim Fortgange des Verbrennens lösete sich dieses Wasser gänzlich auf.

Diese erste Wirkung des Verbrennens der Kohle ist leicht durch einen von Hassenfratz herrührenden Versuch zu bestätigen *): man braucht nur Oxygenluft durch eine rothglühende Röhre streichen zu lassen, in welcher sich stark ausgeglühte Kohle befindet, so sieht man am Anfange der Operation eine merkliche Menge Wassers sich am Ende der Röhre absetzen, und die sich entbindende Luft bildet in dem Auffange-Gefäß einen Nebel, so daß es noch beim Abkühlen Wasser absetzt.

Cruikshank hat bemerkt, daß sich immer ein wenig Wasser entwickelte, so oft man eine Mischung von einem Metalloxyd und von stark ausgeglüheter Kohle im Feuer behandelte **), und er schließt aus diesen, wie aus einigen andern Beobachtungen, daß die ausgeglühete Kohle immer ein wenig Hydrogen enthält.

272. Wenn die stark geglühte Kohle Hydrogen enthält; so folgt daraus, daß nicht alles bei ihrem Verbrennen verbrauchte Oxygen auf Erzeugung der Kohlensäure verwandt wird, sondern daß es sich zum Theil mit dem Hydrogen vereinigen und Wasser bilden muß. Bedient man sich indessen einer stark ausgeglühten Kohle, so wird man, wie Lavoisier beobachtet hat, gar kein abgesetztes Wasser gewahr: hieraus

*) Mém. de l'Institut, Tom. IV.

**) Bibl. Britan. 19. Aout. 1801 Observ. addit.

muß man schließen, daß die durch Verbrennen der Kohle gebildete Kohlensäure einiges Wasser enthält, ohne daß es sich darin offenbaret. Ist dieser Antheil von Wasser bloß derjenige, welcher die Hygrometrischen Erscheinungen hervorbringt?

Wir haben gesehen (I. §. 172. S. 13), daß die sämmtlichen Gasarten, bei einerlei Temperatur und bei gleichem Grade der Feuchtigkeit, gleich viel Wasser enthielten, welches in seinem aufgelößten Zustande den Umfang einer beharrlichen Luftart annimmt, und die hygrometrischen Erscheinungen verursacht; allein dieser Antheil von Wasser ist viel zu geringe, um die eben angeführten und die bald anzuführenden Erscheinungen zu erklären; denn 100 Kubik-Centimeter könnten bei einer Temperatur von 15 Grad auf diese Weise nicht viel über 1 Milligramm enthalten *).

Das hygrometrische Wasser, sowohl der Oxygen-Luft als derjenigen Luft die sich beim Anfange einer langsamen Verbindung entwickelt, kann das abgesetzte Wasser so wenig erklären, daß vielmehr die hygrometrische Eigenschaft des entbundenen Gas, da sie mit der hohen Temperatur worauf es sich befindet, in Verhältniß stehet, einen beträchtlichen

*) d. h. 5,6 Berl. Cub. Zoll enthalten bei 12° der 80 Kubik-Scale nicht viel über 0,016 Gran Wasser nach deutschem Med. Gewicht; dieß scheint indessen zu wenig. Nach Saussüre kann ein franz. Cub. Fuß Luft bei dieser Temperatur 10 bis 11 franz. Grane Dunst, also ein Berliner Cubik Fuß 8 bis 9 Gran enthalten, welches für 5,6 Berl. Cub. Zoll 0,028 bis 0,030 deutsche Gran geben würde. Und vielleicht dürfte selbst diese Zahl noch zu klein seyn, wegen der nemlichen Affinität der Kohlensäure zum Wasser.

Theil des sich bildenden Wassers unmerklich machen muß; so daß also das in der stark geglühten Kohle enthaltene Hydrogen nothwendig mehr beträgt, als sich in dem unter den beschriebenen Umständen abgesetzten Wasser sichtbar macht; dagegen ist das Gewicht der Kohle, woraus das Gas erzeugt worden, verhältnißmäßig nur klein. Das Wasser muß also, wenn die stark geglühte Kohle, durch ein Verbrennen wobei man dasselbe nicht gewahr wird, Kohlensäure erzeugt, mit derselben in einem andern Zustande verbunden seyn, als wo es bloß aufgelößt ist, und wo es die hygrometrischen Erscheinungen hervorbringt.

Ich habe mich bemüht, die Menge von Wasser, die bei der Bildung der Kohlensäure verlarvt werden möchte, dadurch zu bestimmen, daß ich die Verhältnißmengen aufsuchte, die sich am besten mit dem specifischen Gewicht einiger Arten der Kohlen-Hydrogen-Luft zusammen reimen ließen, so wie die Mengen von Oxygen, die zu ihrem Verbrennen erforderlich waren, nebst den Mengen der dadurch entstandenen Kohlensäure; allein man kann meine erhaltenen Resultate nur als ziemlich unsichere Annäherungen ansehn, weil auch eine von der meinigen merklich abweichende Voraussetzung keinen Unterschied in der Zusammensetzung ergeben würde, der sich nicht ebenfalls mit dem specifischen Gewichte vertrüge. Indessen werde ich im folgenden Kapitel von diesen Resultaten Gebrauch machen, weil sie dazu geeignet sind, zwischen den verschiedenen dort zu untersuchenden Gasarten die Verhältnisse der Zusammensetzung anzuzeigen; nur muß man sie auf einen gewissen Grad für hypothetisch annehmen.

Ich schränke mich also hier auf die Folgerung ein,

daß die aufs stärkste geglühete Kohle noch Hydrogen enthält, der mit dem Oxygen eine Menge von Wasser hervorbringt, die sich bemerkbar machen läßt; daß eben diese Menge Wasser auch in der auf gewöhnliche Art bereiteten Kohlensäure gebunden enthalten seyn könne; endlich, daß es mehr beträgt als das gasförmig ausgedehnte Wasser welches die hygrometrischen Erscheinungen verursacht, weil es nur durch eine schwache Verwandtschaft gebunden wird.

273. Die Kohle kann in Verbindungen treten, ohne daß die gegenseitige Einwirkung ihrer Massentheilchen aufhört, von welcher ihre Cohäsionskraft abhängt: eben darum sind diese Verbindungen bei weitem nicht so beständig, als diejenigen, wobei die wechselseitige Verwandtschaft ihre ganze Kraft äußern kann.

Fontana, Priestley, Scheele und Morozzo hatten bewiesen, daß die Kohle die Eigenschaft hat, mehrere Gasarten, und besonders die Kohlensäure, einzuschlucken: Rouppe und Noorden haben diese Versuche auf mancherlei Art wiederhohlt; aus der von dem Ersten bekannt gemachten Denkschrift *) ergiebt sich, daß die ohne Berührung mit der Luft abgekühlte Kohle diese Eigenschaft, und zwar desto stärker besitzt, je niedriger die Temperatur ist; daß der nicht eingeschluckte Theil der atmosphärischen Luft in seinem vorigen eudiometrischen Zustande bleibt; daß die Temperatur des siedenden Wassers zum Austreiben des verschluckten Gases hinreichend ist; und daß die mit Hydrogenluft geschwängerte Kohle, wenn sie Oxygen-Luft in sich nimmt, Wasser bildet und sogar Wärme dabei erzeugt.

*) Ann. de Chimie, Tom. XXXII.

Man kann aus diesen Beobachtungen schließen, daß die Kohle bei ihrer Bereitung atmosphärische Luft und Kohlensäure in sich schlucken muß: daher kann die kleine Menge von Kohlensäure, von Stikgas und von Wasser kommen, die zuerst übergeht, wenn man sie der Destillation unterwirft; allein man erhält dabei keine Oxygen-Luft, welches doch sein müßte, wenn man die Beobachtung Rouppe's ohne Einschränkung annehmen wollte, nach dessen Behauptung sich die eingeschluckten Gasarten bei erhöhter Temperatur ganz unverändert wieder ausscheiden.

274. Die Kohlensäure, deren Bildung nur möglich ist wenn die Temperatur den Widerstand der Cohäsionskraft in der Kohle verringert hat, besitzt ein sehr beträchtliches Säuerungsvermögen: ja, sie scheint sogar der Schwefelsäure daran überlegen zu seyn, weil die Kohlensauren Verbindungen des Kalks und der Schwererde die erdigen Grundlagen in größerer Verhältnißmenge enthalten, als die gleichen schwefelsauren Verbindungen. Ich habe angemerkt, daß man die Kohlensäure in dieser Rücksicht mit den übrigen Säuren nicht ganz genau vergleichen könne, weil die angewandten Kohlensauren Verbindungen häufig einen Ueberschuß von Alkalität besitzen (I. §. 87. S. 140.): man weiß nicht, ob dieser Ueberschuß auch bei den Kohlensauren Verbindungen mit erdiger Grundlage statt finde *); allein dadurch wird der

*) In der deutschen Uebersetzung von Berthollets Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft in der Chemie, Berlin 1810, findet man S. 325 ff. ein Mittel die Neutralität solcher Verbindungen zu prüfen, und durch wirkliche Anstellung der Versuche kann man sich überzeugen, daß die Natürliche kohlensaure Kalkerde völlig neutral ist. F.

Begriff, den man sich von der Kräftigkeit der Kohlensäure machen muß, nur noch erhöht.

Man darf sich also nicht weiter darüber wundern, daß die Kohlensäure so innig an den feuerbeständigen Grundlagen hängt, wenn die von ihr gebildeten Salze kein Wasser enthalten, dessen Verwandtschaft zu ihr ihre Entbindung befördert und zwischen ihr und der sie zurückhaltenden Grundlage als Zwischenmittel dient.

Withering hat bemerkt, daß der natürliche kohlensaure Baryt nicht so, wie es doch bei dem durch Kunst bereiteten angeht, durch die Hitze allein zerlegt werden kann *): er schreibt dies dem Wasser zu, woran es im natürlichen fehlt, und vermittelst dessen der künstliche seine Kohlensäure fahren läßt; denn vermittelst gehörig verdünnter Salpetersäure, welche das erforderliche Wasser darbieten kann, entbindet man die Kohlensäure aus dem einen wie aus dem andern.

Priestley hat diese Vermuthung Withering's als richtig bewiesen, indem er aus dem natürlichen kohlensauren Baryt das kohlensaure Gas dadurch entwickelte, daß er ihn in eine Röhre über Kohlenfeuer legte, und Wasserdämpfe darüber hinstreichen ließ **). Er hat die Menge des mit der Kohlensäure sich hier verbindenden Wassers zu bestimmen gesucht, und er schließt aus seinen Versuchen, daß es dem Gewicht nach die Hälfte der Kohlensäure beträgt; allein diese Bestimmung ist ohne Zweifel sehr übertrieben. Es scheint mir sogar, daß der dazu nöthige Versuch seiner Natur nach kei-

---

*) Philos. Transact. 1784.

**) Philos. Transact. 1788.

ner zuverlässigen Genauigkeit fähig ist: der Baryt muß, da er die Kohlensäure fahren läßt, einen Theil Wasser an sich halten, weil er zu demselben viel Verwandtschaft zeigt: man muß ferner die Kohlensäure in einem sehr geräumigen Gefäß auffangen, worin sich an den Wänden ein Theil Wasser absetzen kann, dessen Menge schwer zu bestimmen, aber von bedeutendem Einfluß auf die Resultate ist: endlich ändert eine geringe Ungleichheit in der Temperatur den in der Kohlensäure aufgelößt gehaltenen Antheil von Wasser, von welchem doch ihr Umfang mit abhängt.

Eben so erhielt Pelletier vermittelst der Hitze keine Kohlensäure aus dem sibirischen natürlichen Kohlensauren Baryt, und mußte sehr verdünnte Säuren zu seiner Auflösung anwenden *).

Die meisten übrigen Säuren, und selbst die sehr concentrirte Essigsäure, vermögen nicht anders den natürlichen Kohlensauren Baryt aufzulösen, als wenn man eine gewisse Menge Wasser dazu thut.

Berechtigt uns dieser immer gleiche Unterschied zwischen dem natürlichen und künstlichen Kohlensauren Baryt — der sich so wohl bei der Einwirkung der Wärme als der Säuren zeigt, und den man durch einen bloßen Zusatz von Wasser zu dem ersten aufheben kann — nicht zu dem Schlusse, daß er von dem Wasser herrührt, welches in größerer Menge in letzterm enthalten ist? Aber selbst der künstliche Kohlensaure Baryt läßt bei der Einwirkung der Wärme seine Kohlensäure nur zum Theil fahren, wie Chenevix bemerkt

*) Ann. de Chimie, Tom. X.

hat *), und wahrscheinlich würde man ihn durch das Priestleyische Verfahren gänzlich zersetzen können.

Ich habe zu leicht (I. §. 173. S. 316.) auf das Zeugniß Clement's und Desorme's **) angenommen, daß man statt der Einwirkung des Wassers auch die Luft gebrauchen könne, wenn man sie über den natürlichen Kohlensauren Baryt streichen ließe; die Erfahrung hat mich eines Andern belehrt. Ich ließ, wie man es angegeben hat, über den natürlichen in einer Porcellan-Röhre einer starken Hitze ausgesetzten Kohlensauren Baryt einen Luftstrom fortgehen: die Luft zeigte beim Durchgange durch Kalkwasser in der That eine geringe Menge Kohlensäure an: allein beim Zerbrechen der Röhre bemerkte ich, daß die Barytstücke nur da alkalisirt waren, wo sie die Röhre berührt, eine gelblich graue Farbe angenommen hatten, und wo wahrscheinlich durch die Bedeckung ihre Schmelzung befördert worden war; dagegen war der ganze Theil, welchen die Eindrücke der Luft am meisten hatten treffen können, in einem völlig neutralen Zustande geblieben.

Ich habe hernach Stücken des Kohlensauren Baryts in einem bedeckten Tiegel stark erhitzt, und sie sind augenscheinlich alkalisch geworden, ohne daß Wasser oder ein Luftstrom dabei mitwirkte.

Man kann also nicht in aller Strenge sagen, daß der natürliche Kohlensaure Baryt durch die Einwirkung der Hitze allein gar nicht zerlegt wird: er kann sich wohl bis auf einen

*) Bibl. Britannique, Tom. XVIII.

**) Ann. de Chimie, Vol. XLIII.

gewissen Punkt dadurch alkalisiren. Doch muß ich bemerken, daß der von mir angewandte, ob er gleich sehr durchscheinend war, ein wenig schwefelsauren Baryt enthielt, so daß der alkalisirte Theil die Blei-Auflösung schwarz niederschlug: er lößte sich indessen in Salpetersäure ohne Rückstand auf.

Welchen Einfluß aber auch dieser schwefelsaure Baryt gehabt haben mag, so beweißt doch mein vorher angeführter Versuch, daß der Luftstrom keinesweges die Zersetzung des kohlensauren Baryts befördert, sondern vielmehr ihr entgegen strebt, und bloß einen geringen Antheil von Kohlensäure sichtbar macht, der sonst in dem innern Raum der Röhre geblieben, oder an der Oberfläche des Wassers unmerklich eingesogen wäre: ganz anders aber wirkt der Wasserdunst bei Priestley's Verfahren.

Die Wirkung, welche man der geringen Auflöslichkeit des salpetersauren Baryts beimißt, um die Unwirksamkeit der Säure auf den natürlichen Kohlensauren, wenn man nicht eine gewisse Menge Wasser hinzuthut, daraus zu erklären, müßte auch bei dem künstlichen Kohlensauren statt finden, der doch diesen Zusatz von Wasser nicht fodert: ferner müßten die Salzsäure und Essigsäure, da ihre Salze auflöslicher sind, ohne Zusatz von Wasser wirksam seyn; und doch zeigen alle diese Säuren gleichen Unterschied zwischen dem natürlichen und künstlichen Kohlensauren Baryt.

275. Die Verbindung der Kohlensäure mit dem Baryt ist nicht die einzige, aus welcher sie sich vermöge der Hitze nicht gänzlich oder theilweise austreiben läßt. Das kohlensaure Kali selbst läßt nach Pelletier's Beobachtung nur einen

kleinen

kleinen Theil seiner Kohlensäure bei der Einwirkung der Hitze fahren. Noch muß man bemerken, daß der natürliche kohlensaure Baryt, selbst wenn er alle seine Kohlensäure an sich hält, nach Klaproth's Beobachtung, den Tiegel angreift und sich verglaset: eben dieß geschieht auch mit dem kohlensauren Kali, so daß man auf diese Weise Gläser bekommt, worin viele Kohlensäure enthalten ist.

Kirwan führt an*), daß Black eine etwas beträchtliche Menge kohlensauren Kalk niemals in einem Thontiegel zu calciniren vermocht habe, ohne denselben zu verglasen; daß ihm dieß nur in einem Tiegel von Reißblei gelungen sey, dessen Einfluß wir in der Folge werden kennen lernen, und daß Smith gleiche Schwierigkeit gefunden habe: auch Pictet hat es vergebens versucht, den kohlensauren Kalk zu zerlegen; er konnte, wenn er kein Wasser zu Hülfe nahm, nur sehr wenige Kohlensäure daraus erhalten. Durch diese Beobachtungen wird es wahrscheinlich, daß sich der Kalkstein in den Kalköfen nur vermöge des Wasserdunstes, der beim Verbrennen gebildet oder aus den Brennmaterialien entwickelt wird, in reinen Kalk verwandele; doch ist den Chemikern bekannt, daß sich der Marmor gänzlich zu Kalk machen läßt: dieser Unterschied scheint von dem Wasser herzurühren, das der Marmor beim Krystallisiren seiner Theile in sich behalten hat.

Bedenkt man endlich, daß sich der Kalk und die Bittererde nur alsdann mit der Kohlensäure verbinden, wenn man Wasser hinzuthut, so ist man zu der Vermuthung berechtigt, daß die Kohlensäure eine gewisse Verhältnißmenge Wasser

*) Biblioth. Britann. Tom. XV.

enthalten müße, um in die festen Verbindungen eingehen zu können; daß sie aber, wenn diese Verhältnißmenge bis auf einen gewissen Punkt verringert ist, aus den von ihr gebildeten Verbindungen nicht anders ausgetrieben werden könne, als wenn man ihr eine größere Menge Wasser wiedergiebt, oder wenn man durch die im folgenden Kapitel anzuführenden Mittel ihre Natur umändert.

Man sieht also, daß unter den meisten Umständen, wo Kohlensäure entbunden wird, das Wasser mit seiner Verwandtschaft dazu treten muß, weil es selbst nur durch eine schwächere zurückgehalten wird; es behält daher eine größere Neigung zum ausdehnsamen Zustande, und unterstützt das gleiche Bestreben der Kohlensäure; so wie der Aether die Verdunstung im Alkohol, und das Wasser sie in der Schwefelsäure beschleunigt.

Man kann es anfangs schwierig finden, daß Wasser in solchen Substanzen, die man dem stärksten Feuer aussetzt, vorhanden bleiben soll; aber ist diese Feuerbeständigkeit beim Wasser schwieriger zu begreifen, als bei der Kohlensäure, die an sich weit mehr zur Ausdehnsamkeit geneigt ist, und dennoch, wie man eben gesehen hat, als Bestandtheil in Glasarten eingeht, die durch die höchsten Grade der Hitze nicht zersetzt werden? Hält nicht der Alaun bei dem höchst möglichen Grade der Hitze noch Wasser an sich? Wir können also das Vorhandensein dieses Wassers wohl annehmen, wenn wir außer den obigen Betrachtungen noch andere Erscheinungen finden, die sich nur vermittelst des in der Kohlensäure, oder in ihren Verbindungen, vorhandenen Wassers glücklich erklären lassen.

276. Hieraus darf man nicht schließen, daß die Kohlensäure ohne Beitritt des Wassers gar nicht den luftförmigen Zustand annehmen könne; und eben darin muß ein Unterschied zwischen der Kohlensäure liegen, die beim Verbrennen des Diamants und beim Verbrennen der Kohle gebildet wird: denn da die Eigenschaften des Diamants und seine Verschiedenheiten von der Kohle zu beweisen scheinen, daß er aus bloßem Kohlenstoff bestehe, der kein Hydrogen mit sich verbunden hält; so muß die bei seinem Verbrennen gebildete Kohlensäure gar kein Wasser enthalten, und eben daher bei gleicher Grundlage ein geringeres specifisches Gewicht besitzen; so daß man auf eine unrichtige Bestimmung gerathen kann, wenn man sie mit derjenigen Kohlensäure vergleicht, die sich, wie es unter den meisten Umständen der Fall ist, mit Wasser hat sättigen können, und ob sich gleich geschickte Chemiker mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, so glaube ich doch, daß er neuer Versuche bedürfe.

Auf dieser Abwesenheit des Hydrogens beruht es eben, daß der Diamant weit weniger verbrennlich als die Kohle ist, oder daß er eine weit höhere Temperatur dazu fordert, wenn man ihn gleich mechanisch sehr fein zerstückelt hat. Das kohlenstoffhaltige Eisen oder Reißblei scheint in dieser Rücksicht zwischen ihm und der Kohle in der Mitte zu stehen: denn ob es gleich in Kirwan's Versuchen, bei der Behandlung mit Schwefel, kein Schwefel-Hydrogen gab; so beweisen doch andere Umstände, und besonders seine ihm mit der Kohle gemeinschaftliche Eigenschaft, die Zersetzung der kohlensauren Verbindungen zu befördern, daß es Hydrogen enthalte.

Guyton, der durch mehrere Versuche die chemische Beschaffenheit des Diamanten ausgemittelt hat, fand auch bei ihm die Eigenschaft, daß er das Eisen in Stahl zu verwandeln vermag. Mushet hatte gegen diesen merkwürdigen Versuch einige Zweifel erregt: er behauptete, das Eisen allein könne in sorgfältig verschlossenen Gefäßen zu Stahl umgeändert werden, so daß man, nach ihm, aus dieser Umwandlung des Eisens in Stahl nichts schließen dürfte: aber Makensie hat durch sehr sorgfältig angestellte Versuche bewiesen *), daß das Eisen, wenn man es der größten Hitze in verschlossenen Gefäßen, und ohne irgend eine Beimischung die es zu ändern vermöchte, aussetzte, selbst dann alle seine auszeichnenden Eigenthümlichkeiten behielt, wenn sich Spalten in den Gefäßen befanden, wodurch gasförmige Substanzen hinzutreten konnten: auch hat er es bestätigt, daß der Diamant das Eisen zu Stahl mache.

277. Die Verbrennung von Einem Theil Kohle hat im Calorimeter 96 Theile Eis zum Schmelzen gebracht: dies giebt, auf einen Gewichtstheil Kohlensäure, beinahe 24 Theile geschmolzenes Eis, oder 24 Theile Wasser vom Gefrierpunkte auf 75 Grad des 100theiligen Thermometers (60° R.) erhoben, oder gleiches Gewicht von Wasser auf 1800 Grad desselben Thermometers (1440° R.).

Um aber die Menge von Wärme zu bestimmen, die von der Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Oxygen entsteht, müßte man von der angegebenen Wärmemenge diejenige abziehen können, die von dem hervorgebrachten Wasser

*) Journal de van Mons. Nr. 2.

herrührt (267.), und die sich größtentheils im Zustande der Verbindung befindet. Die gebildete Kohlensäure gelangt zu einer weit höhern Temperatur, als es bei dem Wasser der Fall seyn würde, nach dem umgekehrten Verhältniß ihrer beiderseitigen Capacität oder ihrer specifischen Wärme.

Beim Verbrennen der zur Unterhaltung des Feuers gewöhnlichen Substanzen, entbindet sich eine bestimmte Menge von Wärme, im Verhältniß mit den Mengen von Wasser und Kohlensäure, die, nach der jedesmaligen Zusammensetzung dieser Substanzen, entstehen können. Ein Theil dieser Wärme zeigt sich als Licht oder strahlende Wärme, die in den Oefen schnell in Verbindung gehen, oder bei den Kaminen nach der Neigung der Seitenflächen zurückgeworfen werden können; aber der größte Theil derselben bleibt so lange in Verbindung mit dem Wasser und der Kohlensäure, die er auf eine hohe Temperatur erhoben hat, bis sich dieselbe mit den benachbarten Körpern ins Gleichgewicht setzt: man erhält daher desto mehr Wärme, je länger der Weg ist, welchen man den gebildeten gasförmigen Substanzen anweist, um sie auf demselben abzusetzen.

Das Stickgas macht über drei Viertheile der atmosphärischen Luft aus: es nimmt sogleich, nach dem Verhältniß seiner Wärmecapacität und seiner Menge, an der Wärme des Wassers und der Kohlensäure Antheil, und geht mit ihnen davon; daher gelangen das Wasser und die Kohlensäure augenblicklich zu einer weit niedrigern Temperatur, als wenn sie nicht mit dem Stickgas vergesellschaftet wären.

Ist die atmosphärische Luft in zu großer Menge vorhanden, so nimmt ihr Ueberschuß ohne Nutzen an der ent-

wickelten Wärme Theil, und reißt sie mit sich fort; so daß die Temperatur viel weniger erhöht wird: ist der Luftstrom nicht rasch genug, so theilt sich der Wärmestoff desto mehr den benachbarten Körpern mit, und die Temperatur im Kamin steigt wenig: die Höhe der Leitröhren für das vom Brennplatz aufsteigende Gas, bestimmt, vermöge des leeren Raums der sich durch die Niederschlagung der hinaufgetriebenen Dünste bildet *), den Grad der Geschwindigkeit für den Luftstrom.

Aus diesen Eigenschaften, verbunden mit der bessern oder schlechtern Leitungskraft der Körper, deren man sich zur Erhaltung oder ferneren Mittheilung der jedesmaligen Temperatur bedient, (die durch das Verbrennen einer zweckmäßigen Menge von Brennmaterial und von atmosphärischer Luft bewirkt wird), lassen sich die vortheilhaftesten Bedingungen herleiten, um aus den Brennmaterialien die größtmögliche Wirkung zu erhalten, Bedingungen, die ein berühmter Menschenfreund für die vornehmsten Bedürfnisse der Gesellschaft sorgfältig angegeben hat.

Die Oxygenluft erzeugt bei dem Verbrennen eine weit lebhaftere Hitze, als die atmosphärische Luft, weil die alsdann entstehenden Verbindungen nichts davon an das Stickgas abgeben: außerdem entwickelt sich die Wärme hierbei viel schneller, und dadurch wird ebenfalls ihre Wirkung vermehrt; denn sie kann sich, da doch zu ihrer Mittheilung einige Zeit gehört, stärker anhäufen wo das Verbrennen lebhaft ist, als wo es langsam vorgeht.

---

*) verbunden mit der Verdünnung der Luft durch die Hitze.

Man hat diese Eigenschaft der Oxygenluft benutzt, um Wärmegrade hervorzubringen, wozu man in den künstlichsten Oefen durch die atmosphärische Luft nicht gelangen, und die man kaum durch die stärksten Brenngläser und durch die größten Brennspiegel erhalten kann.

Mehrere Chemiker haben das vortheilhafteste Verfahren auszumitteln gesucht, um diesem kräftigen Mittel zur Vermehrung der Hitze die größte Stärke und die leichteste Anwendbarkeit zu verschaffen, indem sie entweder den Strom der Oxygenluft nach der zu untersuchenden und auf eine Kohle gelegten Substanz leiteten, oder indem sie die Oxygenluft mit der Hydrogenluft zusammentreffen ließen: besonders haben Lavoisier, Ehrmann *) und neulich Robert Hare **) diese Verfahrungsarten vervollkommnet und viele Versuche angestellt.

278. Die Kohle ist also keine einfache Substanz, sondern sie verdankt ihre auszeichnenden Eigenschaften und besonders ihre Feuerbeständigkeit dem Kohlenstoff: sie kann, ohne ihre Cohäsionskraft einzubüßen, mit mehreren Gasarten, die sie alsdann zu ihrer eignen festen Aggregatform bringt, in eine Verbindung treten, die aber einer Erhöhung der Temperatur, wenn sie etwa bis auf den Siedepunkt steigt, nicht zu widerstehen vermag; doch scheint die auf diese Art von ihr verschluckte Oxygenluft so lange von ihr festgehalten zu werden, bis sie in irgend eine innigere Verbindung treten kann; allein bei allen bekannten Temperaturen enthält die Kohle Hydrogen,

---

*) Versuch einer Schmelzkunst u. s. w. von Ehrmann, nebst den Denkschriften Lavoisier's.

**) Memoire on the suppl. and the appl. of the biblow. pipe.

dessen Wirkungen man bei den von ihr bewirkten Verbindungen in Anschlag bringen muß.

Die vornehmsten Verbindungen des Kohlenstoffs, die sich in Gasform zeigen, sind die Kohlensäure, und die zusammengesetzten brennbaren Gasarten, die wir sogleich untersuchen werden.

Die Menge des aus der Oxygenluft bei Erzeugung der Kohlensäure entbundenen Wärmestoffs, ist durch diejenige bestimmt, welche der neuen Verbindung zukommt. Das Verhältniß zwischen dem Kohlenstoff und Oxygen in der Kohlensäure, ist bis jetzt nur annäherungsweise bestimmt, weil das Hydrogen der Kohle zugleich eine gewisse Menge Wasser erzeugt, welches aber gebunden wird.

Man muß dieses durch eine starke Verwandtschaft in der Kohlensäure gehaltene Wasser, nicht mit dem verwechseln, welches auf die Hygrometer wirkt, und welches den Umfang, der ihm im Zustande eines ausdehnsamen Dunstes zukommt, wegen der zu geringen Einwirkung der übrigen Theile unverändert beibehält. (168.) Jenes in Verbindung getretene Wasser, muß sich durch solche Mittel offenbahren, die es zu zersetzen im Stande sind.

Viertes Kapitel.

Vom Kohlen-Hydrogen, *) und vom oxydirten Kohlen-Hydrogen. **)

279. Wir haben gesehen, daß die Kohle aus Kohlenstoff und Hydrogen besteht, und daß, bei Lavoisier's Versuchen, die gewöhnliche Kohle $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts an Hydrogen enthielt, wozu man noch die unbestimmte von Lavoisier nicht in Anschlag gebrachte Menge desselben rechnen muß, die sie auch beim stärksten Glühen an sich hält.

Man kann die stark geglühte Kohle als eine beständige Verbindung ansehen, den geringen Theil von Asche und Salzen abgerechnet, der in etwas ungleicher Verhältnißmenge darin vorhanden seyn kann, der aber auch zu ihren Eigenschaften, die sie als brennbare Substanz besitzt, gar nichts beiträgt. Anders verhält es sich mit der Kohle, wenn sie keine große Hitze ausgestanden hat: sie kann alsdann nach der Verschiedenheit der Umstände, unter denen sie bereitet ist, und vielleicht nach den Bestandtheilen des Holzes, von welchem sie herrührt, eine grössere oder geringere Verhältnißmenge von Hydrogen enthalten. Wahrscheinlich rühren daher größtentheils die verschiedenen Eigenschaften, die man bei ihrem Gebrauche wahrnimmt: auch werden wir noch eine andere Ungleichheit bemerken.

Die Menge von Hydrogen, welche die Kohle bei sich haben kann, hat indessen, so wie es bei allen Verbindungen luft-

*) Hydrogène carburé.

**) Hydrogène oxicarburé.

förmiger Substanzen mit festen, welche den Widerstand der Ausdehnsamkeit in jenen überwinden müssen, immer der Fall ist, eine bestimmte Gränze. Von diesem Punkt an giebt es eine Lücke, zwischen den Verhältnißmengen in der Kohle, welche ihre ausgezeichneten Eigenschaften vom Kohlenstoff hat, und zwischen den Verhältnißmengen der luftförmigen Verbindungen aus Kohlenstoff und Hydrogen, in welchen das Hydrogen, vermöge seiner Eigenschaften, und besonders vermöge des von ihm herrührenden ausdehnsamen Zustandes, das Uebergewicht bekommt. Diese ausdehnsame Flüssigkeit ist die Kohlen-Hydrogenluft. Man hat bis auf die neuesten Zeiten die brennbare Luft, welche nur Kohlenstoff und Hydrogen enthält, mit einer andern Art von brennbarer Luft unter einerley Nahmen zusammen begriffen, welche zugleich noch Oxygen enthält, und welcher ich daher glaubte den Nahmen der oxydirten Kohlen-Hydrogenluft geben zu müssen.

Meine Theorie über diese Luft, widerspricht der Behauptung Guyton's und seiner Zöglinge, welche diese von mir oxydirtes Kohlen-Hydrogen genannte Luft, eben so wie die Kohlensäure zusammengesetzt glauben, nur daß sie eine grössere Verhältnißmenge von Kohlenstoff, aber gar kein Hydrogen enthalte.

Die Meinung des berühmten Chemikers, mit dem ich hier in Streit bin, ist von zu großem Gewicht, als daß ich nicht besorgen müßte, mich irgend worin zu täuschen: dieß nöthigt mich zu einer umständlicheren Entwickelung der Gründe, worauf meine Meinung beruht: ausser dem wird dieser Punkt der Theorie, der auf den ersten Blick nur eine unbedeutende Abweichung scheint, von Bedeutung für die vollständige Einsicht

in die Erscheinungen des Verbrennens, der Wiederherstellung der Metalle, und der Resultate bei der Zerlegung der thierischen und Pflanzenstoffe, und hängt mit den allgemeinsten Grundsätzen der Wissenschaft zusammen.

Wenn man vermittelst der Kohle diejenigen Metall-Oxyde wieder herstellt, worin das Oxygen durch eine starke Verwandtschaft zurückgehalten wird, so erhält man weder Wasser noch Kohlensäure; dennoch ist das Oxygen in Verbindung getreten, und das Metall ist wieder hergestellt. Die Theorie, nach welcher nun zwey Verbindungen des Oxygens mit dem Kohlenstoff und Hydrogen statt finden, nämlich Kohlensäure und Wasser, wußte die Einwürfe, welche Priestley aus diesen von ihm zuerst bemerkten Thatsachen zog, nicht zu beantworten. Woodhouse vermehrte diese Thatsachen, und unternahm es nicht, ihre Ursachen zu entdecken *); aber Cruickshank that es mit Erfolg **). Die französischen Chemiker stellten ähnliche Versuche an, ehe sie die seinigen kannten, und es entstand zwischen ihnen der oben erwähnte Streit. Da aber Cruickshank's Versuche den Vorzug haben, die ältern zu seyn, und da sie überhaupt mit vieler Sorgfalt angestellt sind, so werde ich ihre Resultate vorzüglich zum Grunde legen.

280. Die Zerlegung der zusammengesetzten brennbaren Luftarten, beruhet auf der Eigenschaft des Hydrogens und der Kohle, daß sie mit dem Oxygen Verbindungen von bestimmten und bekannten Verhältnißmengen erzeugen, die man leicht unterscheiden kann; so daß man nach diesen Verbindungen die

*) Annales de Chimie, Tom. XXXVIII. et XXXIX. Memoires de l'Institut, Tom. IV.

**) Bibl. britann. Tom. XVII et XVIII.

Menge der beiden brennbaren Bestandtheile bestimmt, woraus das Gas, dessen specifisches Gewicht bekannt seyn muß, zusammengesetzt ist. Wenn diese beiden Bestandtheile durch ihre Wiedervereinigung dieses specifische Gewicht geben; so hat man ein Kohlen-Hydrogen untersucht, in welchem weiter kein wägbarer Bestandtheil vorhanden seyn konnte: können sie hingegen nur einen Theil des Gewichtes liefern, so kann man nicht umhin, irgend eine andere Substanz darin vorauszusetzen, wodurch das Gewicht ergänzt werden könnte; und dies kann nur eine Verhältnißmenge von Hydrogen und Oxygen seyn, so wie sie zur Zusammensetzung des Wassers erfordert wird: man setzt also die nöthige Menge von Hydrogen und Oxygen hinzu, um das specifische Gewicht des Gases zu erhalten, welches alsdann oxydirtes Kohlen-Hydrogen ist *).

Diese Art von Zerlegung, kann bei den verschiedenen Arten von Kohlen-Hydrogen-Luft einen sehr hohen Grad von Genauigkeit erreichen, wenn man ihr specifisches Gewicht

---

*) Der hier und in der Folge öfters gebrauchte Ausdruck: specifisches Gewicht, kann einige Dunkelheit verursachen, die sich erst aus §. 281. völlig aufklärt. Berthollet sagt dort, daß er das Gewicht der Bestandtheile jeder untersuchten Luftart, allezeit auf hundert Cubikzoll angebe. Da aber specifisches Gewicht im Grunde nichts anderes ist, als absolutes Gewicht unter gleichem Volumen, so sieht man leicht, wie hier und in der Folge die Berechnung des specifischen Gewichts zu verstehen sey. Wenn die aus den Producten einer Zerlegung abgeleiteten Gewichte der Bestandtheile das volle Gewicht der 100 Cubiczoll geben, so war die untersuchte Luft Kohlen-Hydrogen; geben sie weniger, so war es oxydirtes Kohlen-Hydrogen. F.

scharf bestimmt hat; denn es bleibt nur einige Unzuverlässigkeit in Ansehung der Verhältnißmenge des Oxygens übrig, das zu der Zusammensetzung der Kohlensäure erforderlich ist, um angeben zu können, wie viel von ihm zur Bildung des Wassers, dessen Verhältnißmengen hinlänglich bekannt sind, verwandt worden ist: da aber das Gewicht des Hydrogens nur etwa den sechsten Theil von dem Gewichte des gebildeten Wassers ausmacht, so wird eine kleine Abweichung in den Angaben nur weniger Einfluß auf die Bestimmung der Zusammensetzung des Gases haben.

Die Bestimmung der Bestandtheile in den verschiedenen Arten des oxydirten Kohlen-Hydrogens, ist weit unzuverlässiger: da die zu dieser Zusammensetzung gehörige Menge von Hydrogen weit weniger beträgt, so kann eine geringe Abweichung in den angenommenen Grundlagen eine große in Ansehung der Verhältnißmenge des Hydrogens zur Folge haben, oder sogar dessen Daseyn ungewiß machen.

Außerdem entgeht ein Theil der letzten Gasart, da sie weniger verbrennlich ist, leicht der Verbrennung, besonders durch Hülfe der Kohlensäure, durch welche sogar ihre Entzündbarkeit leicht verlarvt werden kann: es scheint ferner, daß sie in ihrer Zusammensetzung auch noch eine gewisse, in ihren verschiedenen Arten ohne Zweifel veränderliche, Menge von Stickstoff aufnehmen kann, die man bis jetzt übersehen hat. Man muß also von der Zerlegung nichts weiter fordern, als daß sie die beträchtlicheren Verschiedenheiten, die bei der Zusammensetzung dieser Gasarten statt finden können, uns angebe, und daraus Folgerungen ziehe, die sich auf die Erklärung der Erscheinungen anwenden lassen, welche die

Wiederherstellung der metallischen Oxyde nebst der Zersetzung der Kohlensäure und der übrigen mit Oxygen verbundenen Substanzen uns darbieten, und durch welche sich in diesem Theil der Theorie eine Dunkelheit zeigt, die man bis auf Cruickshank nicht zu zerstreuen versucht hatte; allein man kann bis jetzt über die Verhältnißmenge der Bestandtheile dieser Gasarten zu keiner großen Genauigkeit gelangen.

Ich habe bemerkt, daß man das oxydirte Kohlen-Hydrogen, um es so vollständig als möglich zu verbrennen, mit einem großen Uebermaße von Oxygen zusammen entzünden muß; so daß ich auf Einen Theil des ersten wenigstens zwei Theile von dem letzten nehme, ob es gleich nur zum Theil mit jenem in Verbindung gehen soll. Eben so nothwendig ist die Vorsicht, das oxydirte Kohlen-Hydrogen mit Kalkwasser zu waschen; denn ich habe gefunden, daß es beim gewöhnlichen Wasser wohl noch den zehnten Theil seines Umfangs an Kohlensäure behalten konnte. Aus diesen beiden Umständen, glaube ich die Abweichung erklären zu können, die sich zwischen den öffentlich bekannt gemachten Resultaten und zwischen den meinigen findet. Bei meinen Versuchen ist mehr Oxygen verzehrt worden, und ich habe mehr Kohlensäure erhalten, obgleich sie mir bei öfteren Wiederhohlungen nur geringe Verschiedenheiten zeigten.

281. Das Kohlen-Hydrogen verzehrt bei seinem Verbrennen mehr Oxygen, als das oxydirte Kohlen-Hydrogen; es brennt nach der verschiedenen Lebhaftigkeit der Verbrennung mit einer rothen oder weißen Flamme.

Die Menge des in Verbindung tretenden Oxygens, verglichen mit der Menge der gebildeten Kohlensäure, und mit

der Menge des Wassers, dessen Erzeugung man annehmen muß um sein Verbrennen vollständig zu machen, zeigt darin eine Menge von Kohlenstoff und von Hydrogen an, woraus sich das specifische Gewicht ergiebt, und die Erzeugung des Wassers wird durch dessen Absetzung bestätigt.

Man kann mehrere Arten desselben unterscheiden, die nach ihrem Ursprunge, nach den Verhältnißmengen ihrer Bestandtheile, und nach dem Grade ihrer Ausdehnung von einander abweichen.

Ich will hier dieselben anführen, indem ich 100 Kubikzoll oder 1989,45 Kubikcentimeter von jeder nehme, und die Verschiedenheiten außer Acht lasse, welche von Ungleichheiten in Temperatur und Druck herrühren können.

1) Das Gas, welches man bei der Destillation von 4 Theilen Schwefelsäure und von Einem Theile Alkohol erhält, und welches durch die holländischen Chemiker bekannt geworden ist *). Es hat von den Eigenschaften, die sie daran fanden, den Nahmen Oehlerzeugendes Gas bekommen: sein specifisches Gewicht zeigt in Verbindung mit den Erzeugnissen der Entzündung, daß es etwa 1,560 Grammen Kohlenstoff und 0,520 Hydrogen enthält: man kann es unter allen Arten von Kohlen-Hydrogen als dasjenige ansehen, worin die beiden Bestandtheile in den größten Verhältnißmengen **) vorhanden sind.

Wenn man dieses Gas durch eine glühende Röhre hindurch drängt, so wird in derselben einiger Kohlenstaub und etwas

---

*) Journal de Physique, an II.

**) (Nämlich in Beziehung auf 100 Cub. Zoll Luft).

schwarzes Oehl abgesetzt, und in die Vorlage geht ein kohlenhaltiger Rauch, aber gar keine Kohlensäure hinüber: es erleidet bei diesem Vorgange eine geringe Erweiterung seines Umfangs, und man findet, daß es nur aus 0,572 Kohlenstoff und aus 0,312 Hydrogen besteht; so daß es eine große specifische Leichtigkeit bekommen hat, ob es gleich in seinen Verhältnißmengen an Kohlenstoff und Hydrogen nur wenig von seiner vorigen Zusammensetzung abweicht.

2) Das Gas, welches aus dem Alkohol entsteht wenn man ihn durch eine glühende Röhre gehen läßt. Sein specifisches Gewicht verhält sich nach den holländischen Chemikern, die es beschrieben haben, zum Gewicht der atmosphärischen Luft wie 436 zu 1000: die Untersuchung zeigt, daß es 0,780 Kohlenstoff und 0,260 Hydrogen enthalten muß, welches wieder mit seinem specifischen Gewicht übereinstimmt.

3) Das Gas, welches man bei der Destillation eines Oehls erhält. Dieses Gas ist sich nach dem Zeitpunkte, wo es aufgefangen wird, ein wenig ungleich; das im Anfange entwickelte enthält etwas mehr Hydrogen und etwas weniger Kohlenstoff, als dasjenige, welches man gegen das Ende erhält: das erste besteht aus 1,144 Grammen Kohlenstoff und 0,260 Hydrogen. Zwar ist sein specifisches Gewicht nicht bestimmt, aber ich schließe aus seiner großen Uebereinstimmung mit dem Oehlerzeugenden Gas, daß keine anderen Grundstoffe darin enthalten sind.

4) Das Gas, welches man bei Zersetzung des Wassers durch die Kohle erhält, und welches aus etwa 0,260 Grammen Kohlenstoff und 0,208 Hydrogen besteht. Auch hier

zeigt

zeigt sich keine merkliche Abweichung von dem specifischen Gewicht, welches Lavoisier und Meusnier dafür angeben.

Noch kann man zu den Arten des Kohlen-Hydrogens, nach Cruickshanks Versuchen, dasjenige rechnen, welches man aus dem Kampfer und aus der Destillation der thierischen Substanzen erhält.

282. Von diesem Gas unterscheidet sich das oxydirte Kohlen-Hydrogen vorzüglich durch folgende Eigenthümlichkeiten: es ist weit weniger brennbar: es verzehrt beim Verbrennen eine viel geringere Menge Oxygen: es brennt mit einer blauen Flamme; doch muß man dieß nicht für eine unveränderliche und unterscheidende Eigenschaft halten: es giebt bei seinem Verbrennen weit weniger und zuweilen gar kein bemerkbares Wasser: es besitzt gewöhnlich ein größeres specifisches Gewicht; indessen kann man dieses nicht, wie Cruickshank behauptet hat, als Unterscheidungsmerkmal gebrauchen, denn das öhlerzeugende Gas hat ein eben so großes specifisches Gewicht als dieses gewöhnlich besitzt; außerdem ist es in dieser Rücksicht nicht immer gleich.

Die oxygenirte Salzsäure zerlegt diese Luftarten beide, doch mit einigem Unterschiede. Es scheint, nach Cruickshank's Versuchen, daß sich das Kohlen-Hydrogen — indem es sich, vermöge der Einwirkung der oxygenirten Salzsäure, langsam zersetzt — zum Theil in oxydirtes Kohlen-Hydrogen umwandelt; aber auch dieses selbst kann durch die oxygenirte Salzsäure zerlegt werden, wie die Versuche Guyton's und Cruickshank's beweisen: indessen hat der letztere gefunden, daß der elektrische Funke eine Mischung aus oxygenirtem salzsaurem Gas und aus oxydirtem Kohlen-Hydrogen nicht zu ent-

zünden vermag; wie er es doch bei einer Mischung jenes Gas mit dem Kohlen-Hydrogen thut; weshalb Cruickshank dieses als ein Mittel zur Unterscheidung beider Gasarten angiebt. Die oxygenirte Salzsäure scheint also das Kohlen-Hydrogen leichter als das oxydirte Kohlen-Hydrogen zu zerlegen, wie es der Vorstellungsart von der Zusammensetzung beider Gasarten auch gemäß ist.

Das oxydirte Kohlen-Hydrogen entsteht unter verschiedenen Umständen, wovon man die wichtigsten untersuchen, und neben denen, die sein Entstehen bewirken, zugleich diejenigen angeben muß, unter welchen im Gegentheil andere Verbindungen zum Vorschein kommen, damit wir einen allgemeinen Grundsatz auffinden, der uns beim Erklären der davon abhängenden Erscheinungen zum Wegweiser diene.

1) Wenn man vier Maaß öhlerzeugendes Gas mit drei Maaß Oxygen-Luft detoniren läßt, so bemerkt man, statt einer Verdichtung, im Gegentheil eine Erweiterung des Umfangs; die sieben Maaß nehmen den Raum von eilf Maaß ein, und es setzt sich Kohle an der Röhre ab. Wenn man dieses neue Gas wieder mit einer gehörigen Menge von Oxygen-Luft detoniren läßt, so zeigt seine Zerlegung, daß es theils aus dem Kohlenstoff besteht — der in der angewandten Menge des ursprünglichen Gas vorhanden war, nur den geringen Theil davon abgerechnet, der sich an der Röhre absetzt; — theils aus dem Hydrogen jenes Gas, außer einem ebenfalls sehr geringen Theile desselben, woraus Wasser erzeugt ist; und endlich aus der zur ersten Detonation gebrauchten Oxygen-Luft, wobei wieder die geringe Menge desselben abzurechnen ist, die zur Zusammensetzung des Wassers verwandt wird.

Das Kohlen-Hydrogen, welches durch die Destillation eines Oehls erhalten, und worin der Kohlenstoff in weit größerer Verhältnißmenge vorhanden war, erlitt ebenfalls eine Raumerweiterung, wenn man vier Theile davon mit drei Theilen Oxygen-Luft detoniren ließ; aber bey dem Oehlerzeugenden Gas hatte sich ein wenig Wasser gebildet, hier hingegen bildet sich ein wenig Kohlensäure. Die Zerlegung des sich ausdehnenden Gases zeigt ebenfalls, daß es aus Oxygen, Hydrogen und Kohlenstoff besteht. Cruickshank hat diese Ausdehnung vor mir wahrgenommen, und die Wirkungen fast eben so beschrieben.

Diese beiden Versuche beweisen unläugbar die Wirklichkeit einer Art von entzündbarem Gas, das aus Oxygen, Kohlenstoff und Hydrogen zusammengesetzt und ein wirkliches oxydirtes Kohlen-Hydrogen ist; so daß das Vorhandenseyn dieser Gasart keinesweges auf einer bloßen willkührlichen Annahme beruht.

Ferner zeigen diese Versuche, daß dieses Gas sehr ungleiche Verhältnißmengen seiner drei Bestandtheile annehmen kann, denn die Zerlegung zeigt einen bedeutenden Unterschied zwischen dem ersten und zweiten Gas. Das oxydirte Kohlen-Hydrogen verhält sich in dieser Rücksicht eben so wie das Kohlen-Hydrogen, worin die Verhältnißmengen zwischen Hydrogen und Kohlenstoff ebenfalls sehr ungleich sind.

Außerdem zeigt dieser Versuch noch, daß die Oxygen-Luft die Eigenschaft besitzt, den Umfang der gasförmigen Verbindung, in welche es eingeht, zu vergrößern, wofern man nicht diesen Erfolg der kleinen Verringerung der Kohle zuschreiben will: allein die Gegner meiner Meinung eignen

diese ausdehnsame Kraft der Kohle zu, und sprechen sie der Oxygen-Luft ab; obgleich im Widerspruch mit allen sonstigen Anzeigen von den Eigenschaften dieser Substanzen, deren eine von Natur höchst feuerbeständig, die andere hingegen zum ausdehnsamen Zustande sehr geneigt ist.

Ich darf nicht verschweigen, daß man von dem eben angegebenen Versuch ein entgegengesetztes Resultat bekannt gemacht hat: wenn man das Kohlen-Hydrogengas in Volta's Eudiometer anzündet, sagt man, so verbrennt, wenn nicht Oxygen genug zu einem vollendeten Verbrennen vorhanden ist, die Kohle allein; das Hydrogen nimmt die Ausdehnsamkeit wieder an, die es zum Theil bei seiner Verbindung mit der Kohle eingebüßt hatte, und das Gas nimmt einen grössern Umfang ein: es besteht alsdann aus einer Mischung von Kohlensäure und Hydrogen, die mit blauer Farbe brennt, wie das Kohlen-Hydrogen, deren Umfang sich aber beim Waschen mit Kalkwasser verringert und reines Hydrogen zum Rückstande läßt *).

Ich werde mich hiergegen nicht bloß auf die Richtigkeit der Versuche berufen, die ich umständlich bekannt gemacht habe: auch Cruickshank hat, eben so wie ich, bemerkt, daß das ausgedehnte Gas, welches man auf dem angegebenen Wege erhielt, eine Menge von Kohlensäure lieferte, die mit der Menge des Kohlenstoffs, den sie noch sehr reichlich an sich behielt, in Verhältniß stand, ob er gleich nicht die nothwen-

---

*) Journal de l'Ecole Polyt. Cahier. 11.

dige Folgerung daraus gezogen hat, daß dieses Gas demjenigen ähnlich war, welches er Kohlenoxyd nennt.

Unter allen bekannten Umständen erleidet das Hydrogen, besonders wenn es in beträchtlicher Verhältnißmenge vorhanden ist, zuerst die Verbrennung; es sey denn, daß es in eine dreifache Verbindung eingienge. Cruickshank hat aus dem öhlerzeugenden Gas, vermittelst der oxygenirten Salzsäure, welche ebenfalls leichter die Verbrennung des Hydrogens, als des Kohlenstoffs, bewirkt, Kohle nieder geschlagen: eben so läßt das schwefelhaltige, und selbst das phosphorhaltige Hydrogen, bei einer unvollständigen Verbrennung, oder bei der Einwirkung einer zu geringen Menge von oxygenirter Salzsäure, einen Theil Schwefel oder Phosphor fahren.

Die Verfasser der angeführten Denkschrift melden selbst einen Versuch, dessen Resultat dem vorigen geradezu widerspricht, ohne daß man in den Umständen einen Grund dieser Verschiedenheit wahrzunehmen vermöchte: sie haben eine gleiche Menge von Hydrogen und von ihrem Kohlengas, (gaz carboneux) in eine glühende Glasröhre gebracht, und sie behaupten, das letzte habe an den Wänden derselben seine Kohle abgesetzt: Theodor von Saussure hat indessen gezeigt, daß sie sich hierin geirrt haben *)

283. 2) Wenn man die gewöhnliche Kohle der Destillation unterwirft; so entwickelt sich anfangs nur ein wenig Kohlensäure und eine kleine Menge Wasser; nachher erhält man eine große Menge entzündbares Gas, wovon der zuerst erhaltene Antheil beim Detoniren mit Oxygenluft weit mehr Kohlen=

*) Journ. de Physique, Brum. an 11.

säure liefert, als die nachfolgenden, welche den größten Theil des Ganzen ausmachen. Dieses zuletzt erhaltene Gas liefert nur den zehnten Theil seines Umfangs an Kohlensäure: man findet nach den Erzeugnissen bei seinem Detoniren, daß es in 100 Kubikzoll (1981,45 Kubik-Centimenter) 0,104 Grammen Kohlenstoff und 0,208 Hydrogen enthält, welches für sein specifisches Gewicht nicht hinreichend ist: hier hat man also ein Gas, worin man nothwendig noch eine zur Erzeugung des Wassers dienliche Verhältnißmenge von Oxygen und Hydrogen annehmen muß, damit die Resultate seiner Zerlegung mit seinem specifischen Gewichte übereinstimmen.

Ich gebe die Zahlen hier so an, wie sie nach sorgfältig von mir wiederhohlten Versuchen bestimmt sind; aber ich behaupte keinesweges, daß nicht die Kohlen in dieser Rücksicht einigermaßen ungleich sind, und daß nicht ausserdem manche Umstände, die sich nicht leicht bestimmen lassen, einige Abweichung in die Resultate bringen können.

Ohne Zweifel besteht die gemeine Kohle aus Kohlenstoff und Hydrogen, weil sie fast den vierten Theil ihres Gewichts von einer brennbaren Luft liefert, worin das Hydrogen durch seine Eigenschaften vorherrscht. Dieses Hydrogen kann nicht vom Wasser herrühren; denn wo Wasser zerlegt wird, entsteht eine verhältnißmäßige Menge von Kohlensäure; nun erhält man beim Destilliren der Kohle nur eine geringe Menge von Kohlensäure, die sich beim Anfange entwickelt. Man kann auch nicht annehmen, daß das Oxygen des zerlegten Wassers in der Kohle zurückgehalten werde; denn bei der großen Menge von Hydrogen, das in dem entwickelten Gas vorherrscht, und bei der großen Verhältnißmenge des zur Bildung des Wassers

erforderlichen Oxygens, müßte die im starken Feuer behandelte Kohle fast gänzlich ein verdichtetes Oxygen seyn; sie müßte sich in ihren Eigenschaften wenigstens ganz ausnehmend von der gemeinen Kohle unterscheiden, da sich doch die zwischen beiden befindliche Verschiedenheit natürlich durch eine geringere Verhältnißmenge von Hydrogen in jener erklärt: ausserdem haben wir gesehen, daß sich das Daseyn des Hydrogens auch in der stark geglüheten Kohle unmittelbar erweisen läßt.

Die nicht geglühete Kohle im Gegentheil, enthält eine gewisse Verhältnißmenge Oxygen, die als Bestandtheil in das daraus zu erhaltende oxydirte Kohlen-Hydrogen eingeht, und es scheint mir natürlich, in der Verwandtschaft des Oxygens gegen das Hydrogen den Grund von der Abscheidung des letzteren zu finden; so daß die Hitze kein entzündbares Gas aus der Kohle weiter entwickelt, sobald ihr Oxygen erschöpft oder wenigstens nur noch in äusserst geringer Menge vorhanden ist: man sieht, daß die Kohlen in dieser Rücksicht nicht sämmtlich gleich seyn können.

Man kann bei dem jetzigen Zustande unserer Erkenntnisse nichts darüber entscheiden, ob die geringe Menge von Wasser und Kohlensäure, die sich beim Anfange der Destillation entwickeln, ein neues Erzeugniß sind, oder ob sie schon in der Kohle vorhanden waren, weil diese die Eigenschaft besitzt, eine gewisse Menge von allen Gasarten zu verdichten. (273).

Nach Cruickshank ist das entzündbare Gas, welches man aus der Kohle erhält, fast halb so schwer als die atmosphärische Luft: man sieht aus der Menge von Kohlensäure, die er aus dessen Verbrennung erhalten hat, und die über 40 Theile von 100 betrug, daß er das Gas untersucht hat, welches man

beim Anfange der Destillation erhält: er schließt daraus, daß es Kohlen=Hydrogen sey; allein man kann sich leicht davon überzeugen, daß die Menge von Kohlenstoff, welche man aus der Menge der Kohlensäure abnehmen kann, und die Verhältnißmenge von Hydrogen, die zur Sättigung des bei der Verbindung gebrauchten Oxygens erforderlich war, nicht hinreichend sind, zu dem specifischen Gewichte dieses Gas, und daß man fast die Hälfte seines Gewichts in einer fremden Substanz suchen muß, welches keine andere, als eine zur Bildung des Wassers geschickte Verhältnißmenge von Oxygen und Hydrogen seyn kann; so daß aus seiner Zerlegung selbst erhellet, daß dieses Gas ebenfalls ein oxydirtes Kohlen=Hydrogen ist.

Hier hat man also ein zweites entzündbares Gas, bei welchem man sich, wie ich glaube, nicht weigern kann, eine Verbindung von Hydrogen und Oxygen mit dem Kohlenstoff anzuerkennen.

284. 3) Das oxydirte Kohlen=Hydrogen wird erzeugt, wenn man die in einer Verbindung zurückgehaltene Kohlensäure dadurch zerlegt, daß man sie in Feuer mit der selbst stark geglüheten Kohle behandelt, oder wenn man auf gleiche Art mit einem Metalloxyd, oder mit einer schwefelsauren Verbindung, oder überhaupt mit irgend einer Substanz verfährt, die ihr Oxygen nicht anders als bei einer hohen Temperatur fahren läßt.

Der Kohlensaure Baryt widersteht der Einwirkung der Hitze, wird aber nach Hope's Beobachtung zerlegt, wenn man ihn in einem Schmelztiegel von Reisblei dem Feuer aussetzt: Pelletier hat diese Zerlegung durch ein wenig beigemischte Kohle zu Stande gebracht: man hat gefunden, daß sich statt

der Kohlensäure hiebei oxydirtes Kohlen = Hydrogen entwickelt.

Auch eine Kohlensaure Verbindung, mit einem sehr leicht oxydirbaren Metall behandelt, erzeugt das oxydirte Kohlen-Hydrogen.

Eben so verwandelt sich die Kohlensäure, mit glühender Kohle in Berührung gesetzt, gleichfalls in oxydirtes Kohlen-Hydrogen.

Dieses sind die vornehmsten Thatsachen, über welche die beiden ungleichen Meinungen entstanden sind, die wir zu prüfen haben.

Man behauptet, das entzündbare Gas, welches ich oxydirtes Kohlen = Hydrogen nenne, unterscheide sich von der Kohlensäure einzig durch eine grössere Verhältnißmenge Kohlenstoff. Dagegen glaube ich, es enthalte auch Hydrogen in sich; von diesem Bestandtheil eben rühre sein geringes specifisches Gewicht her, in Ansehung dessen es, nach Cruickshank, so wie nach Clement und Desormes, nicht einmal der atmosphärischen Luft gleich kommt; und dieses Hydrogen entbinde sich aus der Kohle, die selbst alsdann, wenn sie aufs stärkste ausgeglüht ist, noch einiges Hydrogen enthält, oder auch aus dem Wasser, welches einige Substanzen bei der größten Hitze nicht fahren lassen, oft auch aus beiden zugleich.

Vor der weitern Prüfung dieser Meinung, will ich nur erinnern, daß sehr viele chemische Erscheinungen zwei oder mehr Erklärungen zulassen, die ihren Bedingungen zu genügen scheinen, und daß man alsdann keiner einen Vorzug zugestehen darf, bis man auf eine Thatsache trift, nach welcher nur eine dieser Erklärungen zulässig bleibt, oder die sich, vermöge die-

ser Erklärung, allein mit den allgemeinen Grundsätzen in Uebereinstimmung bringen läßt, über welche, da sie auf der Vergleichung sehr zahlreicher anderer sorgfältig zergliederter Erscheinungen beruhen, kein Widerspruch mehr statt finden kann.

Wenn man zum Beispiel die Zerlegung des Wassers durch einige Metalle für sich allein untersucht, so kann man die Entwickelung des Hydrogen eben so gut durch die Annahme erklären, daß das Hydrogen in dem Metall vorhanden gewesen, und daß das Wasser an seine Stelle trete, als dadurch, daß das Wasser zersetzt werde: beide Erklärungsarten bestehen auch noch, wenn man das Oxyd durch Hydrogen wieder herstellt. Richtet man aber seine Aufmerksamkeit auf die Art, wie das Oxygen in manchem Oxyd, wie etwa in Quecksilberoxyd, gebunden wird, und auf die Wiederherstellung desselben, wobei es das Oxygen durch die bloße Erhöhung der Temperatur fahren läßt; vergleicht man die Bestandtheile, die man bei der Erzeugung des Wassers vereinigt, mit den Resultaten, die man aus dessen Zerlegung erhält; untersucht man zugleich das Verhältniß zwischen dem Hydrogen, das sich bei der Oxydirung eines Metalls durch Wasser entwickelt, und zwischen der Gewichtszunahme im Metalloxyd: so bleibt endlich kein Zweifel übrig, man trift zwischen beiden Vorstellungsarten eine Wahl.

In gleichem Fall befindet man sich bei der Zersetzung der Metalloxyde, der Kohlensäure nnd der übrigen Substanzen, bei deren Zerlegung unter Mitwirkung der Kohle und der Wärme ein brennbares Gas entsteht. Richtet man seine Aufmerksamkeit blos auf die materiellen Resultate dieser Zerlegung, so kann man sie oft eben sowohl aus einer bloßen Verbindung

einer großen Verhältnißmenge von Kohlenstoff, als durch den Beitritt des Hydrogens zur Verbindung von Kohlenstoff und Oxygen erklären: wendet man aber die aufs sicherste befestigten Grundsätze auf die nach der ersten Voraussetzung erhaltenen Resultate an, so findet man einen so großen Widerstreit, daß nach meiner Meinung gar kein Zweifel über die Wahl bleibt, wozu man sich entschließen muß.

285. Cruickshank hat bei allen Versuchen, wo er das erwähnte Gas, um seine Zusammensetzung zu erforschen, durch Oxygen zersetzte, stets, einen einzigen ausgenommen, Wasser erhalten: er giebt sogar die Verhältnißmenge des Hydrogens zum Kohlenstoff bestimmt wie 1 zu 7 an. Seine Resultate stimmen also, einen einzigen Versuch ausgenommen, der mir zu erklären obliegt, mit den meinigen vollkommen überein. Er gesteht ferner zu, daß auch die stark geglühete Kohle noch Hydrogen enthält. Unsere Meinungen weichen also nicht weiter von einander ab, als nur darin, daß er, weil er Priestley's Versuche zu entkräften die Absicht hatte, bei der Erklärung der Eigenschaften des von ihm entdeckten Gases, auf das darin befindliche und von ihm angenommene Hydrogen keine Rücksicht nehmen zu dürfen glaubte, und daß er den Namen für dies Gas blos von seinen beiden übrigen Bestandtheilen hernahm: auf diese ungleiche Benennung lege ich selbst wenig Gewicht.

Bei dem Versuche, in welchem Cruickshank kein Wasser erhalten hat, indem er das davon herrührende Gas detoniren ließ, und welcher allein einige Schwierigkeit zeigt, weil er unter den Versuchen der nemlichen Art, das heißt, unter denen, wo das Gas eine große Menge Kohlensäure liefert,

der einzige ist, wo sich kein wirkliches Wasser zeigt, bei diesem Versuche, sage ich, scheint mir das wirklich gebildete Wasser darum nicht zum Vorschein gekommen zu seyn, weil es in keiner größern Menge vorhanden war, als worin es von der Kohlensäure aufgelößt gehalten werden kann: und diese Meinung wird durch alle die Gründe unterstützt, durch welche ich oben bewiesen zu haben glaube, daß die stark geglühete Kohle Hydrogen enthält, und daß dieses Hydrogen Wasser erzeugt, welches von der Kohlensäure gebunden wird.

Vermöge dieser kleinen Abänderung in Cruickshank's Vorstellungsart, ist nun das Gas, welches bei seinem Verbrennen kein sichtbares Wasser liefert, von ähnlicher Beschaffenheit mit allen übrigen Gasarten gleicher Art, in welchen seine Versuche selbst das Vorhandenseyn des Hydrogens darthun, und man findet zwischen ihnen sämmtlich keine weitern Ungleichheiten, als die von einer geringern Verhältnißmenge an Hydrogen herrühren können.

286. Jetzt wollen wir die Folgerungen aus der Zusammensetzung dieses brennbaren Gases betrachten, wenn man das Hydrogen ganz davon ausschließt, und seine Bildung, nebst seinen Eigenschaften, aus seiner bloßen Veränderung in der Verhältnißmenge der Kohle und des Oxygens begreiflich machen will.

Man schließt aus der Zerlegung dieses Gas, daß es aus 53 Gewichtstheilen Kohle und aus 47 Theilen Oxygen besteht, und bei dieser Ansicht muß man die Kohle als durchaus frei von Hydrogen annehmen. Wir bemerken sogleich, daß die Kohle höchst feuerbeständig ist, und daß sie folglich wenig Neigung zur Annahme des ausdehnsamen Zustandes besitzt.

Um allem Einflusse des Hydrogens zu entgehen, behauptet man: die Kohlensäure bestehe genau aus 28 Gewichtstheilen Kohlenstoff und 72 Theilen Oxygen: hieraus folgt, daß 100 Theile Oxygen-Luft, bei ihrer Verbindung mit 39 Theilen Kohlenstoff, die Kohlensäure bilden, deren specifisches Gewicht fast um $\frac{1}{3}$ größer als das der Oxygen-Luft ist; daß sie aber in diesem Zustande noch eine andere Verbindung bilden kann, worin 100 Theile Oxygen mit 112 Theilen Kohle vereinigt sind; daß folglich die Kohlensäure vermittelst der Hitze den Widerstand zu überwinden vermag, den ihr die Feuerbeständigkeit von 73 Theilen Kohle nothwendig entgegensetzt. Die Oxygen-Luft, welche bei ihrer Umänderung in Kohlensäure ein specifisches Gewicht annahm, das mit der Menge des zu ihr getretenen Kohlenstoffs im Verhältniß stand, erhält, bei der Verbindung mit fast doppelt so vieler feuerfester Substanz, eine specifische Leichtigkeit, die nicht nur größer als bei der Kohlensäure, sondern sogar größer als bei der Oxygen-Luft ist.

Der Kohlenstoff verbindet sich demnach anfangs mit dem Oxygen, ohne merklich den Umfang desselben dadurch zu verändern, daß er in einen Zustand versetzt wird, wo die gegenseitige Wirksamkeit seiner Massentheilchen aufgehoben ist; es entsteht daher ein größeres specifisches Gewicht, und es zeigt sich bis dahin der allgemeine Charakter der Verbindung. Eine doppelt so große Menge von Kohlenstoff tritt nun zu dieser Verbindung hinzu, und diese zerstört nicht nur die vorige Wirkung, nemlich die Vergrößerung des specifischen Gewichts, sondern sie bringt sie sogar zu einer größern specifischen Leichtigkeit, als die Oxygen-Luft selbst besitzt.

Man hat gesagt, der Wärmestoff könnte diese mit allen Vorstellungen, wozu uns die sämmtlichen übrigen Verbindungen veranlassen können, so widersprechende Raumserweiterung hervorbringen: wir wollen also diese Wirkung untersuchen, in wie fern der Wärmestoff dabei thätig ist.

Bei der Verbindung von 39 Theilen Kohlenstoff mit 100 Theilen Oxygen, wird eine große Menge Wärmestoff entbunden, und gestattet eine größere Verdichtung in den Theilen der luftförmigen Flüssigkeit: nachher muß er eine völlig der vorigen entgegengesetzte Wirksamkeit äußern, er muß 73 Theile Kohlenstoff, der, für sich allein genommen, durchaus seiner Wirksamkeit widersteht, in den luftförmigen Zustand bringen, und er muß außerdem auf die Verbindung so einwirken, daß ihre Massentheilchen jetzt weiter von einander entfernt gehalten werden als vorher in dem leichtesten ihrer beiden Bestandtheile. Das erste Resultat der unregelmäßigen Einwirkung die man dem Wärmestoff zuschreibt, wäre durchaus demjenigen zuwider, das er weiterhin bei eben derselben Verbindung hervorbrächte, und dies bei gleichem Temperaturzustande: die Kraft welche die Verbindung hervorbringt, und die nach der allgemeinen Meinung eine Attractionskraft ist, welche die in Verbindung tretenden Theile einander zu nähern sucht, wäre hier in Repulsion verwandelt.

Noch größer würden die aus der Vergleichung der specifischen Gewichte entstehenden Schwierigkeiten, wenn Desormes und Clement die Bestandtheile des oxydirten Kohlen-Hydrogens nach genauen Versuchen berechnet hätten; denn 100 Mgas von dem Gase, welches sie angewandt haben,

geben beim Verbrennen allemal 96 bis 100 Maas, da sie nach ihrer Angabe nur 80 erhalten haben.

Diese Schwierigkeiten würden noch vermehrt, wenn man die Raumserweiteruugen in Betracht ziehen sollte, welche der elektrische Funke in dem Kohlen-Hydrogengas zu bewirken vermag. (Anmerkung XX.)

287. 4) Bei der unmittelbaren Verbrennung der Kohle zeigen sich Erscheinungen welche genau übereinstimmen mit den eben von mir auseinander gesetzten, sowohl in Ansehung der Verhältnißmenge des Oxygens, die sich mit dem Kohlenstoff zu verbinden vermag, als in Ansehung der Umstände, vermöge deren das Hydrogen in diese Verbindung eingehen kann; so daß die eine Art der Erscheinungen durch ihre Uebereinstimmung die Erklärung der andern erläutert.

Wenn man gemeine Kohle mit einer hinlänglichen Menge von Oxygen-Luft verbrennt, so bildet sich Wasser und Kohlensäure: ist die Kohle stark ausgeglüht gewesen, so zeigt sich nur Wasser bei dem Anfange des Verbrennens, aber es verschwindet hernach; es wird, im Fortgange des Prozesses, von der Kohlensäure aufgelöst: es beträgt weit mehr als das freie Wasser, welches auf das Hygrometer wirkt; ja dieses hygrometrische Wasser (das etwa vorher in der Oxygen-Luft enthalten war) kann zu dem hier entstehenden Wasser nichts beitragen, weil das Kohlensaure Gas, wenn man die Oxygen-Luft mit Feuchtigkeit gesättigt annimmt, da es aus diesem entsteht und ihm an Umfang beinahe gleich kommt, nur in so fern hygrometrisches Wasser fahren lassen könnte, als seine Temperatur geringer würde als die vorige Temperatur der Oxygen-Luft (I. §. 172. S. 313).

Wenn die Oxygen-Luft nur allmählig hinzutritt, z. B. wenn man sie über stark geglühete Kohle streichen läßt, die sich, wie in dem angeführten Versuche von Hassenfratz, in einer rothglühenden Röhre befindet, so ändern sich die Erscheinungen nach der Temperatur; stets aber zeigt sich im Anfange des Prozesses eine Bildung des Wassers, obgleich dasselbe vielmehr bei der Erhöhung der Temperatur verschwinden sollte: dieses Wasser kann nicht von der Kohle herrühren, weil diese vorher einen über alle Vergleichung höhern Grad von Hitze ausgestanden hat; es muß also entstanden seyn durch die Verbindung des Oxygens mit dem am schwächsten an der Kohle gebundenen Theil des Hydrogens. Es beweiset daher unwidersprechlich das Daseyn des Hydrogens in der stark geglüheten Kohle.

Wenn nachher die Temperatur nicht sehr hoch ist, so bildet sich viele Kohlensäure und wenig oxydirtes Kohlen-Hydrogen: man sieht, daß die Kohle in diesem Zeitpunkt leichter ihren Kohlenstoff fahren läßt: ist hingegen die Hitze stärker, so erhält man umgekehrt wenig Kohlensäure, und viel oxydirtes Kohlen-Hydrogen.

Wie vermag nun die Temperatur diesen Unterschied hervorzubringen? Er scheint mir eine natürliche Folge von der Wirksamkeit der Wärme, die in dem von der Kohle zurückgehaltenen Hydrogen, dessen Daseyn nicht weiter bestritten werden kann, die Neigung zur Ausdehnsamkeit verstärken muß; so daß das Hydrogen, bei der gemeinschaftlichen Einwirkung der Wärme und der Verwandtschaft des Oxygens, entweder vom Kohlenstoff sich trennen, oder auch mit ihm in eine gasförmige Verbindung treten kann: ist zu wenig

Oxygen

Oxygen vorhanden, um Wasser und Kohlensäure hervorzubringen, so wird vorzugsweise oxydirtes Kohlen-Hydrogen erzeugt; es bildet sich eine dreitheilige Verbindung anstatt zweier zweitheiligen *).

Die Wiederherstellung der Metalloxyde vermittelst der Kohle zeigt ganz ähnliche Erscheinungen; denn diejenigen unter diesen Metalloxyden, die sich leicht und folglich bei einer nicht sehr hohen Temperatur wieder herstellen lassen, bilden, wie Cruickshank sehr wohl bemerkt hat, viele Kohlensäure; diejenigen hingegen, bei denen eine hohe Temperatur nothwendig ist, liefern bloß oxydirtes Kohlen-Hydrogen, oder doch sehr wenige Kohlensäure, und wenn beide Gasarten in gewissen Verhältnißmengen zum Vorschein kommen, so erhält man die meiste Kohlensäure beim Anfange des

---

*) Man unterscheide bei der Erklärung dieses Versuchs nur deutlich, was die bloße Wärme, und was die Verwandtschaft des Oxygens wirkt. Die bloße Hitze entbindet auch aus der schon scharf geglühten Kohle Hydrogen, welches aber einen Theil Kohlenstoff aufgelößt mitnimmt; die entweichende Luft ist also Kohlen-Hydrogen, so wie die rückständige feste Substanz Hydrogen-Kohle. Je weiter die Zersetzung vorschreitet, um desto geringer wird der Hydrogengehalt, sowohl der entweichenden Luft, als der rückständigen Kohle; desto größer wird also in beiden verhältnißmäßig der Gehalt an Kohlenstoff. Eben diese Wirkung der bloßen Wärme erfolgt aber auch, bei dem Zutritt von Oxygen, wenigstens im Innern der Kohle, wo die durch die Hitze bewirkte Zersetzung der Kohle ununterbrochen fortgehen muß. Der Unterschied ist nur, daß, bei dem Zutritt von Oxygen zu der eben beschriebenen Wirkung, ein neuer Prozeß durch die Gegenwart des Oxygens entsteht, indem sowohl die feste Kohle an der Oberfläche, als die entweichende Luft Oxygen

Prozesses, gegen das Ende hingegen verhältnißmäßig mehr oxydirtes Kohlen-Hydrogen, wie schon Woodhouse gezeigt hat.

Die Kohlensäure läßt sich in oxydirtes Kohlen-Hydrogen verwandeln, entweder durch die Einwirkung der Kohle, indem man eine kohlensaure Verbindung mit der Kohle behandelt, oder vermöge des Durchgangs der Kohlensäure durch rothglühende Kohle. Sie erleidet eine ähnliche Veränderung, wenn man sie bei einer starken Hitze mit einem Metalle in Berührung bringt, welches die Eigenschaft hat, das Wasser zu zersetzen; allein mit einem Unterschiede im Resultat. Im erstern Fall vermehrt sie, wie Clement und Desormes beobachtet ha-

---

aufnimmt. Hieraus erklären sich, wie ich glaube, die Erscheinungen des Versuchs sehr befriedigend.

Im Anfange des Versuchs, wo die Hitze noch mäßig ist, entbindet die Hitze ein noch sehr hydrogenreiches Kohlen-Hydrogen, und das durch die Röhre strömende Oxygen befindet sich noch in einem solchen Zustande der Verdichtung, wo es eine ziemlich vollkommene Verbrennung bewirken kann. Es bildet sich also Wasser und Kohlensäure, und nur ein kleiner Theil der entbundenen Luft entgeht aus Mangel an hinlänglichem Oxygen einer vollkommenen Verbrennung, d. h. er verwandelt sich bloß in oxydirtes Kohlen-Hydrogen.

So wie aber die Hitze bei Fortsetzung des Versuchs steigt, so wird die sich durch die Hitze entbindende Luft ärmer an Hydrogen, zugleich wird das Oxygen in einen viel verdünntern Zustand versetzt, d. h. die Produkte einer vollständigen Verbrennung (also Wasser und Kohlensäure) nehmen ab, die Produkte einer unvollständigen Verbrennung aber (oxydirtes Kohlen-Hydrogen) müssen zunehmen. F.

ben, ihren Umfang auf mehr als das Doppelte; hat man sich aber des Eisens bedient, so scheint, nach Cruickshank's Versuchen, keine Raumerweiterung statt zu finden: in dem einen Fall scheint das Hydrogen der Kohle und das in der Kohlensäure enthaltene Wasser gemeinschaftlich zur Erzeugung des oxydirten Kohlen-Hydrogens mitzuwirken; im andern Fall trägt das von der kohlensauren Verbindung zurückgehaltene Wasser allein zu der vorgehenden Veränderung bei, indem es sein Oxygen an das Metall und sein Hydrogen an die Kohlensäure abgiebt, die ebenfalls einen Theil ihres Oxygens dem Metall abtritt.

Wenn man entweder Kohlen-Hydrogen oder oxydirtes Kohlen-Hydrogen mit einer hinlänglichen Menge von Oxygenluft detoniren läßt, so entstehen die zwei Verbindungen, deren Bestandtheile sich im Zustande der höchsten Verdichtung befinden, nemlich Wasser und Kohlensäure, die sich, vermöge der mit ihrem jetzt angenommenen Zustande verbundenen Eigenschaften, von einander trennen und absondern: ist aber keine hinlängliche Menge von Oxygen zur Erzeugung dieser beiden Verbindungen vorhanden, so werden Kohlenstoff, Hydrogen, und Oxygen, vermöge ihrer gegenseitigen Verwandschaft, in einer einzigen Verbindung gehalten, worin ihr wechselseitiger Widerstand sie verhindert, eine eben so große Zusammenziehung als im Wasser und der Kohlensäure zu erleiden.

288. Der allgemeine Grundsatz, aus welchem sich die mancherley Erscheinungen ableiten lassen, die man über die Zerlegung der Kohlensäure, der schwefelsauren Verbindungen und der Metalloxyde, vermittelst der Kohle, und über die Bildung und Zersetzung des oxydirten Kohlen-Hydrogens be-

obachtet hat, ist folgender: Unter allen Umständen, wo das Oxygen in einer zu geringen Verhältnißmenge vorhanden ist, als daß es mit dem Kohlenstoff und Hydrogen die Erzeugung des Wassers und der Kohlensäure bewirken könnte, entsteht eine dreitheilige Verbindung, das oxydirte Kohlen-Hydrogen, dessen Bestandtheile nach den jedesmaligen Umständen seiner Bildung in ihren Verhältnißmengen ungleich seyn können.

Wenn die Kohlensäure, oder eine andere mit Oxygen verbundene Substanz, als schon gebildet zugegen ist, so bewirken dieselben Umstände, unter denen das oxydirte Kohlen-Hydrogen unmittelbar hätte entstehen können, sein Entstehen mittelbar durch diese Verbindungen; aber es wird wieder zu Kohlensäure und Wasser, sobald es eine hinlängliche Verhältnißmenge von Oxygen an sich nehmen kann.

Die zur Bildung des oxydirten Kohlen-Hydrogens erforderlichen Bedingungen, müssen oft beim Verbrennen eintreten. In der That entsteht beim Verbrennen einer Kohle in einem Ofen, wenn der Luftstrom nicht stark genug ist, eine große Menge Gas, das bei der Berührung mit der atmosphärischen Luft zu brennen anfängt, und durch die blaue Farbe seiner Flamme beweißt, daß es oxydirtes Kohlen-Hydrogen ist. Diese blaue Flamme zeigt sich auch oft, wenn das Holz nicht sehr lebhaft verbrennt: endlich, wenn man den Strom aus einem Löthrohr auf den Docht einer Lampe oder

eines Lichts richtet, so bildet die ausgestoßene Luft erst oxydirtes Kohlen-Hydrogen, das hernach mit blauer Farbe brennt; und daher rühren die Erscheinungen von der Reduction, die man gewahr wird, wenn man den zu untersuchenden Körper in die innere Flamme, das heißt, in das oxydirte Kohlen-Gas hält, und die entgegengesetzten Wirkungen von Oxydation, welche die äussere Flamme vermittelst der hohen Temperatur und vermöge der freyen Berührung mit der Atmosphäre hervorbringt. *)

---

*) Der Herausgeber macht sich von der Flamme, und von der Wirkung des Löthrohrs, folgende Vorstellung: Das thierische oder vegetabilische Fett, desgleichen die gewöhnlichen baumwollenen Dochte, bestehen, wie bekannt, hauptsächlich aus Hydrogen und Kohlenstoff, die aber in einer eigenthümlichen, nur durch organische, nicht durch chemische Kräfte hervorzubringenden Art von Verbindung stehen. Chemisch unterscheiden sie sich von der wirklichen (Holz-) Kohle, hauptsächlich durch einen grössern Hydrogengehalt. Auf alle dergleichen Stoffe bringt die bloße Hitze die nemliche Wirkung hervor; sie entbindet aus ihnen Kohlen-Hydrogen-Luft. Ist ein Licht angezündet, so ist in der Flamme eine ziemlich gleichbleibende Hitze; daher muß im Innern des Dochtes die Entbindung der gedachten Luftart ziemlich gleichförmig erfolgen. Daher besteht die Flamme eigentlich aus einer den Docht umgebenden Atmosphäre von Kohlen-Hydrogen, welches in Berührung mit dem Oxygen der umgebenden Luft brennt, und im Augenblick seiner Verbindung mit Oxygen bis zum Glühen erhitzt wird. Da aber ohne besondere Vorrichtung (wie bei der Argandischen Lampe) nicht Oxygen genug zu einer vollkommenen Verbrennung hinzutritt, so entweicht ein Theil der entbundenen Luft blos als oxydirtes Kohlen-Hydrogen, welches durch eine schwächere Verbrennung den äußern blauen Rand der Flamme bildet. Der unterste blau gefärbte Theil der Flamme scheint einen andern Grund zu haben. Hier, wo die Hitze am schwächsten ist,

Der Kohlenstoff und das Hydrogen können also zwey Arten von Verbindungen bilden, die eine, worin der Kohlenstoff vorherrscht und welche feuerbeständig ist (Hydrogen-Kohle), und die andere, welche dem darin vorwaltenden Hydrogen den gasförmigen Zustand verdankt (Kohlen-Hydrogen).

Das Oxygen kann mit diesen beiden ersten Bestandtheilen eine dreitheilige Verbindung erzeugen. So ist es in der Kohle, aber nur in geringerer Verhältnißmenge, zugegen Es kann aber auch mit ihnen eine gasförmige Verbindung erzeugen, und dann in viel grösserer Verhältnißmenge dazu treten; und dies ist das oxydirte Kohlen-Hydrogen. Obgleich in dieser Verbindung das Hydrogen nur in geringer Menge vorhanden seyn kann, so ist es doch die wirksamste Ursache ihres ausdehnsamen Zustandes und ihrer specifischen Leichtigkeit.

Diese Zusammensetzung in dieser Gasart, scheint mir vorzüglich durch folgende Gründe erwiesen:

---

entweicht ein Hydrogengas, das nur wenig Kohlenstoff aufgelößt enthält, und ein solches Gas brennt immer nur mit einer schwachen bläulichen Flamme. Leitet man nun vermittelst eines Löthrohrs einen schnellen Luftstrom quer durch die Flamme, so verbrennt im Innern der seitwärts getriebenen Flamme das Kohlen-Hydrogen vollständig; daher das weissere Licht und die grössere Reductionshitze der innern Flamme, besonders in der Spitze derselben. Aber dennoch entgeht auch hier ein Theil des Kohlen-Hydrogens der vollständigen Verbrennung. Es umgiebt die innere Flamme im Zustand des oxydirten Kohlen-Hydrogens, welches in Berührung mit der äussern Luft, schwach verbrennend, die äussere blaue Flamme bildet, in welcher ein geringerer Grad von Hitze vorhanden ist.

1) Weil man ganz ähnliche Gasarten erhält, durch die Verbindung einer gewissen Verhältnißmenge von Oxygen mit einem Kohlen-Hydrogengas, und bei der Behandlung der Kohle im Feuer.

2) Weil die aufs stärkste geglühete Kohle Hydrogen enthält, und man von diesem so kräftigen Bestandtheile gar keine weitere Wirkung antrift, wenn man nicht annimmt, daß er in das durch seine Mitwirkung gebildete oxydirte Kohlen-Gas übergegangen sey.

3) Weil sich die specifische Leichtigkeit des oxydirten Kohlen-Hydrogen-Gases nicht mit der Annahme verträgt, daß es blos aus Kohlenstoff und Oxygen bestehe, wobei erfoderlich wäre, daß das Oxygen, nachdem es sich bis zur Bildung der Kohlensäure verdichtet hat, hernach einen so entgegengesetzten Gang nähme, daß die aus einem weit beträchtlichern Zusatze eines festen, und sehr wenig zur Ausdehnsamkeit geneigten Bestandtheils entsprungene Verbindung specifisch leichter würde, als derjenige ihrer Bestandtheile, der von Natur sehr leicht und zur Ausdehnsamkeit geneigt ist, da hingegen der Beitritt des Hydrogens diese Leichtigkeit ganz natürlich erklärt.

Jene Annahme widerspricht dadurch allem, was uns die Beobachtung sonst über die gasförmigen Verbindungen lehrt, denn man kennt keine einzige darunter, die ein geringeres specifisches Gewicht besäße, als der leichteste ihrer Bestandtheile: sie hebt die allgemeinen Grundsätze auf, die das Resultat aller chemischen Erscheinungen sind, weil sie annimmt, daß die Verbindung nicht von einer Anziehung, sondern von einer Zurück-

stoßung herrühre; denn es läßt sich hier keine ähnliche Ursache muthmaßen, wie bei der Raumerweiterung des Eises, obgleich durch das Erkalten stets eine Annäherung der Massentheilchen hervorgebracht wird: in diesem Fall kann die regelmäßige Lage, welche die festen Massentheilchen annehmen, die Wirkung ihrer wirklich erlittenen Verdichtung scheinbar aufheben.

Meine dreitheilige Verbindung stimmt mit derjenigen überein, aus welcher im festen Zustande die meisten Pflanzenstoffe bestehen, und sie nimmt, wenn man dieselben im Feuer behandelt, mit einer Veränderung der Verhältnißmenge den gasförmigen Zustand an.

Sie ist auf eine ähnliche Art, wie die Blausäure, zusammengesetzt, die aus der Verbindung von Stickstoff, Kohlenstoff und Hydrogen besteht, und noch näher ist sie den übrigen dreitheiligen Säuren verwandt, die ebenfalls aus Oxygen, Hydrogen und Kohlenstoff bestehen.

Verschiedene Arten des Kohlen-Hydrogens und des oxydirten Kohlen-Hydrogens, habe ich bloß deswegen angenommen, um diejenigen, die unter ähnlichen Umständen hervorgebracht werden, von einander zu unterscheiden; denn es scheint, als wenn eine jede dieser Arten aus allen Mittelstufen von Verhältnißmengen zusammengesetzt werden könnte, die zwischen den äußersten Grenzen dieser Verbindungen statt finden.

Fünftes Kapitel.

Von den Verbindungen des Schwefels und Phosphors mit dem Hydrogen und Kohlenstoff, und von den gegenseitigen Verbindungen dieser Substanzen.

---

289. Der Schwefel ist, so wie die Kohle, geneigt, sich mit dem Oxygen und mit dem Hydrogen zu verbinden, und obgleich seine Verwandtschaft gegen das Oxygen die vorwaltende ist, so ist doch seine Verwandtschaft gegen das Hydrogen noch kräftig genug, um mit ihm Verbindungen zu bilden, die selbst durch abgeleitete Verwandtschaft *) noch eigenthümliche Erscheinungen hervorbringen.

Die Verbindungen des Schwefels mit dem Hydrogen haben mit den eben untersuchten, zwischen Kohlenstoff und Hydrogen, eine große Aehnlichkeit; eine noch größere aber mit den Verbindungen zwischen Phosphor und Hydrogen: diese Grundlagen selbst aber können ebenfalls mit einander in Verbindung treten.

Kirwan **) und die holländischen Chemiker ***), welche viele merkwürdige Versuche über das Schwefel-Hydrogen angestellt haben, haben das Schwefel-Hydrogengas nicht zu Stande bringen können, wenn sie entweder den Schwefel in einem Gefäße voll Hydrogen-Luft schmelzten, oder dasselbe

---

*) Berthollet über die Gesetze der Verwandtschaft in der Chemie. Berlin 1802. S. 160. ff.

**) Philos. Transact. 1785.

***) Journal de Phisique, Tom. XI.

durch eine Röhre streichen ließen, worin sich flüssiger Schwefel befand; indessen hat Gengembre Phosphor-Hydrogen-Gas, welches mit diesem soviel Aehnlichkeit hat, dadurch zu Stande gebracht, daß er den in Hydrogen-Luft befindlichen Phosphor in den Brennpunkt eines Brennglases brachte. Dies scheint anzuzeigen, daß man durch dieses Mittel, die Wärme auf dergleichen Substanzen wirken zu lassen, eigene Wirkungen hervorbringen könne; so wie man es bei der Wiederherstellung der Metalloxyde vermittelst der Hydrogen-Luft bemerkt (Anmerkung XIX). Aber nach den holländischen Chemikern läßt sich Schwefel-Hydrogen aus der Kohlen-Hydrogen-Luft erzeugen.

Das Hydrogen scheint, in ihren Versuchen, die Kohle fahren gelassen zu haben, denn der Schwefel nahm eine schwarze Farbe an; indessen bedarf es einer sorgfältigen Wiederholung der Versuche, um die Natur des hier gebildeten Gases zu bestimmen. Es ist nicht wahrscheinlich, daß es bloßes Schwefel-Hydrogen sey: denn die Kohle scheint mit dem Hydrogen stärker als der Schwefel verwandt zu seyn, aber es kann ein Gas seyn, dessen Zusammensetzung man noch nicht kennt.

Das Schwefel-Hydrogen bildet sich bei sehr vielen andern Gelegenheiten: bei einigen wird das im verdichteten Zustande vorhandene Hydrogen durch die Wärme, mit dem Schwefel zugleich, in den ausdehnsamen Zustand gesetzt: in andern wird die Verwandtschaft des Schwefels zum Hydrogen unterstützt, durch eine Verwandtschaft, welche dem Hydrogen diejenige Substanz, womit es verbunden war, zu entziehen bemüht ist.

Man erhält auf die erste Weise diese Verbindung, wenn man Schwefel mit Kohle, Zucker, Oel und andern hydrogenhaltigen Substanzen im Feuer behandelt, wo sich das Hydrogen unmittelbar mit dem Schwefel verbindet.

Auf die zweite Weise bringt man das Schwefel-Hydrogen hervor, wenn man das Wasser, durch Einwirkung einer Säure auf ein Schwefelmetall, zerlegt: auch kann man es durch die bloße Einwirkung des Feuers ausscheiden, aus einer Verbindung des Schwefel-Hydrogens und einer alkalischen Grundlage ohne oder mit Ueberschuß von Schwefel (Hydrosulfures, und Sulfures hydrogénés) *), worin es sich vorher durch Zerlegung des Wassers gebildet hatte; oder wenn man dergleichen Verbindungen durch einer Säure zerlegt, die ihr Oxygen nicht so leicht wie die concentrirte Salpetersäure fahren läßt, welche das Schwefel-Hydrogen zerlegt, anstatt dasselbe abzuscheiden.

Durch Gengembre haben wir nicht nur die Zusammensetzung des Schwefel-Hydrogens und des von ihm ent-

---

*) Hydrosulfures nennt B. die Verbindungen von Schwefel-Hydrogen mit irgend einer Grundlage, welche nach Tromsdorf Hydrothionsaure Salze sind. Sulfures hydrogènés hingegen sind Verbindungen eines mit Schwefel übersetzten Hydrogens mit einer Grundlage, dergleichen die ehemals sogenannten Schwefellebern sind. Nach den Ideen, die ich im ersten Theil S. 473 ff. über die deutsche Nomenclatur vorgetragen habe, würden die Hydrosulfures, Verbindungen des Schwefel-Hydrogens, und die Sulfures hydrogènés. Verbindungen des Hydrogen-Schwefels mit einer Grundlage seyn. Aus beiden kann durch bloße Einwirkung der Hitze, oder einer nicht leicht zersetzbaren Säure, welche sich bloß der Grundlagen bemächtigt, Schwefel-Hydrogengas entbunden werden. F.

deckten Phosphor-Hydrogens kennen gelernt *); sondern wir verdanken ihm auch die genaue Erklärung seiner Erzeugung, wenn es von der Zerlegung des Wassers herrührt: er hat gezeigt, daß, indem das Hydrogen desselben mit dem Schwefel oder mit dem Phosphor eine gasförmige Verbindung bildet, zugleich eine verhältnißmäßige Menge Schwefelsäure oder Phosphorsäure entsteht, die sich mit einem Theil der alkalischen Grundlage verbindet: zugleich entstehen die mit Schwefel übersetzten Verbindungen des Schwefel-Hydrogens (les Sulfures hydrogénés), die wir in der Folge untersuchen werden.

Zwischen der Entbindung des Schwefel-Hydrogens, vermittelst eines Schwefel-Metalls, oder vermöge der Zerlegung einer Verbindung des Schwefel-Hydrogens und einer Grundlage ohne oder mit Ueberschuß von Schwefel, findet also der Unterschied statt, daß im ersten Fall der Schwefel-Hydrogen erst entsteht, und in dem Maaße sich entbindet wie es erzeugt wird; und daß es im zweiten schon als gebildet vorhanden war, aber in einer Verbindung zurückgehalten wurde, ehe es den ausdehnsamen Zustand annahm.

Das specifische Gewicht der Schwefel-Hydrogen-Luft verhält sich, nach Kirwan, zum specifischen Gewichte der atmosphärischen Luft wie 10000 zu 9038. Thenard hat gefunden, daß es in 100 Theilen 70,857 Schwefel und 29,143 Hydrogen enthielt **), aber diese Bestimmungen setzen vor-

---

*) Mémoires des Savants étrangers. Tom. X. — Ein zweites Mémoire ist nicht gedruckt worden.

**) Annales de Chimie, Tom. XXXII.

aus, daß dies Gas stets auf gleiche Weise zusammengesetzt sey.

290. Das Schwefel-Hydrogen röthet die Lackmustinctur, es verbindet sich mit den alkalischen Grundlagen, und bildet damit die Schwefel-Hydrogen-Verbindungen (les Hydrosulfures), wovon sich einige krystallisiren können: ich habe nur die Krystallisation der Verbindung des Schwefel-Hydrogens mit Baryt bekannt gemacht *); Vauquelin hat die Krystallisation der Verbindung mit Natron beschrieben **), und wahrscheinlich wird man noch andere kennen lernen. Das Schwefel-Hydrogen besitzt also die Eigenschaften einer Säure; indessen weiß ich nicht ob seine Wirksamkeit stark genug ist, um mit den alkalischen Grundlagen den neutralen Zustand hervorzubringen.

Das schwefellichtsaure Gas, in Verbindung mit dem Wasser, erleidet durch Berührung mit Oxygengas oder mit der atmosphärischen Luft, keine Veränderung; es löset sich blos in ihnen nach den Verhältnissen ihrer Menge auf. Eben so wird auch das Schwefel-Hydrogengas durch Oxygen-Luft nicht zersetzt, sondern sie theilt sich mit dem Wasser in dasselbe, und löst es auf, gerade wie schwefellichtsaures Gas.

Anders verhält es sich, wenn dieses Gas sich in Verbindung mit einer Grundlage (als Hydrosulfure) befindet: alsdann widersteht es dem Oxygengas nicht mehr durch seine Ausdehnsamkeit, und wirkt in diesem Zustande seiner Verdichtung mit einer grössern Masse auf dasselbe, so wie das Oxygen

*) Annales de Chimie, Tom. XXV.

**) Ebendaselbst. Tom. XXII.

in der Salpetersäure und in der oxygenirten Salzsäure: die Wirksamkeit seiner Grundlage unterstützt noch seine eigene, wie bei den schwefellichtsauren Verbindungen; es wandelt sich also zu schwefellichter Säure: da aber das Hydrogen weit leichter als der Schwefel mit dem Oxygen in Verbindung tritt, so ergeht es bei dieser ersten Veränderung etwas anders als bei dem Uebergange der schwefellichtsauren Verbindungen in schwefelsäure. Die Zerlegung fängt vermöge des Hydrogens an, und die Verbindung des Schwefel-Hydrogens (Hydrosulfure), die Anfangs farbenlos war, nimmt eine gelbliche Farbe an, und wird zu einer Verbindung mit vorwaltendem Schwefel (zu Sulfure hydrogéné). Ist die erst genannte Verbindung sehr sorgfältig zubereitet, so setzt sie bei der Zerlegung durch eine Säure gar keinen Schwefel ab; es verdampft blos Schwefel-Hydrogen: sobald sie aber durch Berührung mit der Luft gelb geworden ist, und den Charakter einer mit Schwefel übersetzten Verbindung anzunehmen angefangen hat, so wird die Flüssigkeit durch eine unzerlegbare Säure getrübt, und es setzt sich Schwefel ab. Hieraus erhellet, daß das Hydrogen, welches den Schwefel aufgelöset hielt, in der That zum Theil mit dem Oxygen in Verbindung getreten ist, ehe sich schwefellichte Säure erzeugt hat.

Wenn man eine Verbindung des Schwefel-Hydrogens, mit oder ohne überflüssigen Schwefel, die durch vieles Wasser verdünnt ist, einige Zeit an der Luft hat stehen lassen, so entwickelt sich daraus, vermöge einer nicht zerlegbaren Säure, ebenfalls schwefellichtsaurer Dunst, und man findet bei der Untersuchung, daß sich keine Schwefelsäure gebildet hat: dieses rührt von eben der Ursache her, aus welcher der Schwefel

bei einer nicht hinlänglich hohen Temperatur blos schwefellichte Säure, und keine Schwefelsäure erzeugt: diese begrenzte Einwirkung des Schwefels, muß unter allen Umständen Statt finden, wo er mit einer nur geringen Wirksamkeit in Verbindung mit dem Oxygen tritt.

Wenn das Oxygen von einer Verbindung herrührt, worin es sich sehr concentrirt befand, so daß es, um die Schwefelsäure zu bilden, keiner neuen Verdichtung bedarf, oder wenn es mit vieler Masse einwirken kann, so versetzt es den Schwefel unmittelbar in den Zustand der Schwefelsäure: wenn man z. B. den Schwefel durch Salpetersäure säuert, so bildet man unmittelbar Schwefelsäure: eben so wird Schwefelsäure hervorgebracht, wenn man den Schwefel mit einer salpetersauren Verbindung behandelt, sowohl aus dem angegebenen Grunde, als auch deshalb, weil der sich entwickelnde Wärmestoff eine hohe Temperatur hervorbringt.

Wir haben gesehen, daß sich das Oxygen der Atmosphäre bei ihrer Einwirkung auf eine Verbindung des Schwefel-Hydrogens (Hydrosulfure), zuerst mit dem Hydrogen verbindet. Diese Verbindung geht ebenfalls weit leichter und schneller vor sich, wenn sich das Oxygen selbst in einem verdichteten Zustande befindet; es kann alsdann das Schwefel-Hydrogen zerlegen, wenn auch dasselbe nicht verdichtet ist. Daher kommt es, daß die schwefellichte Säure das Schwefel-Hydrogen zerlegt: der Schwefel aus der schwefellichten Säure sowohl, als aus dem Schwefel-Hydrogen, fällt bei dieser Zerlegung zu Boden; doch hindert die Einwirkung des Wassers, wodurch die beiden Gasarten aufgelöst gehalten werden, die gänzliche Vollständigkeit dieser gegenseitigen Zerlegung

Die Salpetersäure und das Salpetergas zerlegen das Schwefel=Hydrogen aus gleichem Grunde. Die oxygenirte Salzsäure bewirkt eine allmähliche Bildung des Wassers und der Schwefelsäure, vermittelst der Einwirkung auf das Hydrogen, und auf den Schwefel: denn wenn man sie in geringer Menge in ein Wasser gießt, welches Schwefel=Hydrogen, oder eine mit Schwefel übersetzte Verbindung desselben (Sulfure hydrogéné) aufgelöst enthält, so schlägt sie anfangs Schwefel daraus nieder, nimmt man aber von ihr eine hinlängliche Menge, so verwandelt sie unmittelbar alles Schwefel=Hydrogen in Wasser und in Schwefelsäure.

Bei der Einwirkung der schwefellichten Säure auf das Schwefel=Hydrogen, zeigt sich ein bemerkenswerther Umstand bei der Zerlegung einer Verbindung des Schwefel=Hydrogens, mit oder ohne überschüssigem Schwefel: wenn man eine dieser Verbindungen einige Zeitlang der Luft ausgesetzt hat, so wird sie sogleich durch eine Säure getrübt; aber erst einige Augenblicke nachher entwickelt sich daraus schwefellichtsaurer Dunst: dies rührt daher, weil die freie schwefellichte Säure, die sich in Berührung mit dem Schwefel=Hydrogen befindet, dasselbe, so lange es vorhanden ist, zerlegt, und sich selbst zerstört; so daß nur ihr Ueberschuß als Dunst davon gehen kann.

Das Schwefel=Hydrogen erhält durch seine Verbindung mit einer alkalischen Grundlage die Eigenschaft, das Oxygengas anzuzünden, aber es wird dann zuerst zu schwefellichter Säure: wenn das Oxygen selbst verdichtet ist, so bildet es unmittelbar Schwefelsäure.

Man kennt noch keine Verbindung zwischen dem Schwefel und der Kohle. Wenn man den Schwefel mit einer selbst

stark

stark geglüheten Kohle behandelt, so entzieht er ihr einen Theil ihres Hydrogens, und bildet Schwefel-Hydrogen. Lampadius *) hat durch die Destillation des Schwefels mit der Kohle bei einem starken Feuer, eine tropfbare Flüssigkeit erhalten, die den Geruch des Schwefel-Hydrogens hat, sehr entzündbar und schwerer als Wasser ist, und noch unter dem Wasser von 12 bis 0 Grad des Delucschen Thermometers ihren tropfbaren Zustand behauptet. Wenn man diese Flüssigkeit einige Minuten lang der freien Luft aussetzt, so wird sie dadurch in wahren Schwefel verwandelt.

Diese Beschreibung kündigt deutlich einen hydrogenhaltigen Schwefel an; es haben aber Clement und Desormes eine Verbindung zu Stande gebracht, die mit der vorigen sehr verwandt zu seyn scheint, nach ihrer Beschreibung aber kein hydrogenhaltiger Schwefel seyn soll: sie scheint die Kohle als Bestandtheil zu enthalten, und die Verfertiger wollen ihr, so äusserst flüchtig und so äusserst entzündbar sie auch ist, die Gegenwart des Hydrogens nicht zugestehen. Man bedarf über diese Substanz noch neuerer Erfahrungen.

291. Der Phosphor scheint sich mit dem Hydrogengas bei einer niedrigen Temperatur nicht zu verbinden, oder er kann vielmehr nicht in gehörig großer Verhältnißmenge mit ihm in Verbindung treten, um es bei der bloßen Berührung mit der Oxygen-Luft entzündbar zu machen, bei einer höhern Temperatur aber löset er sich in grösserer Menge darin auf:

*) Journal de Pharmacie, No. 8.

indessen erfolgt diese Auflösung nicht immer auf gleiche Weise. Man hat noch nicht versucht, das Phosphor-Hydrogen vermittelst der Kohle und der Oehle hervorzubringen; aber Fourcroy sagt, daß man das Ammonium bei einer hohen Temperatur zerlegen könne, wenn man es als Gas über Phosphor in einer Porcellanröhre streichen läßt *), und daß man auf diese Weise ein Gemisch von Phosphor-Hydrogen und Stickstoff erhalte; dagegen erzählt Pelletier, daß er beim Uebergange des Ammoniums in den geschmolzenen Phosphor keine Zerlegung erhalten, sondern daß sich eine Verbindung zwischen Ammonium und Phosphor gebildet habe **): wahrscheinlich hatte er die beiden von Fourcroy bemerkten Gasarten für eine Ammonium-Verbindung angesehen, aber es wäre möglich, daß diese beiden Gasarten eine dreitheilige und besondere Verbindung bildeten.

Man bringt das Phosphor-Hydrogengas, vermittelst der Einwirkung der Alkalien auf den Phosphor, und vermittelst der von ihm bewirkten Zersetzung des Wassers, im Verhältniß mit der zu gleicher Zeit gebildeten phosphorsauren Verbindung hervor. Gengembre hält das Phosphor-Hydrogengas für doppelt so schwer als die Oxygen-Luft; allein dieses Gas ist in seiner Zusammensetzung noch weniger beständig als das Schwefel-Hydrogengas.

Er hatte schon bemerkt, daß sich dieses Gas zum Theil in Wasser auflösen müßte: Kirwan hatte eben dieselbe Be-

*) Système des Connaissances Chimiques, T. II. p. 238. In Wolffs deutschem Auszuge, Th. I. S. 313.

**) Memoires de Pelletier, Tom. I.

merkung gemacht *). Ich selbst hatte aus meinen eignen Versuchen geschlossen **), daß sich der 10te Theil hievon seinem Umfange nach auflöse, man mag es über dem Wasser ruhig stehn lassen, oder durch Bewegung sein Einsaugen beschleunigen; daß sich während dieser Auflösung Phosphor niederschlage, und daß das rückständige Gas die Eigenschaft verlohren habe, sich bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre zu entzünden. Aber Raimond behauptet ***), daß es sich in einem vorher seiner Luft beraubten Wasser gänzlich auflöse, daß etwas über 4 Theile Wasser zur Auflösung eines Theils erforderlich seien, daß sich diese Auflösung bei der Berührung mit der Luft zersetze, und daß sich dabei ein wenig ohne Zweifel oxydulirter Phosphor niederschlage, daß sie sich aber unverändert halte, so lange die Luft nicht auf sie einwirkt.

Gengembre hatte bemerkt, daß sich das Phosphor-Hydrogengas nur zum Theil bei der bloßen Berührung der Luft entzünde, wenn man es ohne Beihülfe der Wärme verfertigt hat. Kirwan hatte auch bemerkt, daß das Schwefel-Hydrogengas nur zum Theil im Wasser auflöslich sey, und daß es sich hierin nach der Verfahrungsart, und besonders nach der Temperatur, deren man sich bei seiner Verfertigung bediene, ungleichartig zeige. Chaptal der Sohn hat den Einfluß der Wärme auf die Eigenschaften beider Gasarten im Augenblicke ihres Entstehens ausser Zweifel gesetzt, und, bei der Behandlung des Phosphors mit einer alkalischen Auflö-

*) Phil. Trans. 1785.

**) Annales de Chimie, Tom. XXV.

***) Ebendaselbst, Tom. XXV.

sung, gefunden, daß man bei einer ziemlich starken Hitze Phosphor-Hydrogengas erhalte, welches sich bei einer niedrigen Temperatur entzündet, daß aber bei der Anwendung einer geringern Hitze, das erhaltene Gas nur bei einer weit höhern Temperatur entzündbar sey, und daß man beliebig durch Veränderungen der angewandten Hitze bald das eine bald das andere erhalten könne: auch hat er bemerkt, daß sich das bei einer nicht hohen Temperatur erhaltene Schwefel-Hydrogengas nur zu einem kleinen Theil im Wasser auflöse, das bei einer höhern Temperatur gewonnene hingegen in weit grösserer Menge; so daß das Schwefel-Hydrogen durch eine grössere Verhältnißmenge von Schwefel im Wasser auflöslicher, und das Phosphor-Hydrogen aus gleichem Grunde entzündlicher und wahrscheinlich ebenfalls im Wasser auflöslicher wird.

Der Schwefel scheint, selbst bei einer hohen Temperatur, nur durch andere Verwandtschaften unterstützt, das Wasser zersetzen zu können; der in Wasser gelegte Phosphor zersetzt dasselbe bei einer niedrigen Temperatur. Diese Zerlegung erfolgt indessen nur vermittelst einer zweifachen dabei entstehenden Verbindung: einerseits nimmt das Wasser Phosphor-Hydrogen in sich, und besitzt alsdann alle Eigenschaften eines mit diesem Gas geschwängerten Wassers, von der andern Seite verbindet sich der Phosphor mit dem Oxygen des Wassers, wovon seine Oberfläche weiß wird: wenn das Wasser mit dem Phosphor-Hydrogen bis zu einem gewissen Grade gesättigt ist, so geschieht keine weitere Zersetzung; doch kann die Oxydation, von der Mitwirkung des Lichts unterstützt, noch weitere Fortschritte machen.

292. Der Schwefel und der Phosphor verbinden sich, wie Pelletier gezeigt hat, in verschiedene Verhältnißmengen zusammen: eine ausgezeichnere Eigenschaft dieser Verbindungen ist es, daß sie weit geneigter zum tropfbaren Zustande sind als ihre Bestandtheile; eine Verbindung aus gleichen Theilen beider Substanzen behält ihre Tropfbarkeit bis zum 4ten Grade des achtzigtheiligen Thermometers *); so daß die gegenseitige Einwirkung dieser beiden Substanzen wirksamer durch die Verringerung der ihnen eigenthümlichen Cohäsionskraft ist, als durch die Verdichtung welche sie selbst dabei erleiden müssen (205).

Wenn man die Verbindung zwischen Schwefel und Phosphor ohne Wasser bereitet, so blähet sie sich auf sobald sie in dasselbe hereingeworfen wird, und es entwickeln sich Blasen daraus, die im Dunkeln leuchten und sich sogar oft freiwillig und mit einem Knall in der Atmosphäre entzünden.

Man sieht aus dieser leichten Brennbarkeit daß hier Phosphor-Hydrogen erzeugt wird und der Phosphor hat folglich das Wasser zersetzt. Der Schwefel befördert diese Einwirkung dadurch, daß er ihm die Tropfbarkeit verschafft, eben so wie alle Auflösungsmittel, welche die Wirkungen der Festigkeit aufheben. Während sich unter diesen Umständen aus einem Theil des Phosphors Phosphor-Hydrogen bildet, muß sich ein anderer Theil oxydiren oder zur Säure werden.

Wenn die Verbindung der Kohle mit dem Schwefel noch zweifelhaft ist, so verhält es sich doch anders mit ihrer Ver-

---

*) Mémoires de Pelletier, Tom. I.

bindung mit dem Phosphor: er geht mit der Kohle, wie Proust *) gezeigt hat, eine Verbindung von rother Farbe ein, aus welcher der Phosphor nicht anders ausgetrieben werden kann, als wenn man den Boden des Gefäßes worin sie enthalten ist, bis zur Rothglühhitze bringt. Sie ist im heißen Wasser nicht auflöslich. Drückt man sie durch Rehleder, so geht der Phosphor durch, und die Kohle bleibt zurück. Der schwarze Staub, welchen einige Chemiker vom Phosphor abgeschieden haben, enthält vermuthlich einen größern Antheil von Kohle.

Ich habe gefunden, daß durchsichtiger Phosphor, den ich zweimal nach einander destillirte, diesen Staub in der Retorte zurückließ; aber beim ersten Mahl in größerer Menge als beim Zweiten.

Mussin Puschkin hat beobachtet, daß sich immer eine kohlenartige Substanz abscheide wenn er den aufs beste gereinigten Phosphor mit neutralem kohlensauren Kali, oder selbst mit erdigen und metallischen salzsauren Verbindungen und mit salpetersalzsauren Metallen kochen ließ **).

293. Wir haben gesehen, daß der Phosphor mit dem Hydrogen eine Verbindung bildet, welche, wenn er sich in gehörig beträchtlicher Verhältnißmenge darin befindet, sich bei einer niedrigen Temperatur entzündet. Er verbindet sich ebenfalls mit dem Stickstoff; aber auch das Phosphor-Stickstoff-Gas, obgleich der Phosphor nur einen kleinen Antheil davon ausmacht, entzündet sich dennoch bei sehr niedriger Temperatur;

*) Annales de Chimie, Tom. XXXV.

**) Ebendaselbst, Tom. XXIII.

wenigstens kennt man noch keine, wobei diese Eigenschaft aufhört *). Sie hängt eben von der schwachen Einwirkung des Stickstoffs ab, die zwar zur Auflösung des Phosphors und zu seiner Versetzung in den gasförmigen Zustand hinreichend ist, aber ihn nicht gegen die Einwirkung des Oxygens schützen kann. Das Phosphor-Stickstoffgas zeigt bei Tage weiße Dämpfe, die vom Verbrennen herrühren, und im Dunkeln leuchtend sind, sobald es nur mit dem kleinsten Theile Oxygen in Berührung kommt, derselbe mag frey oder im Zustande der Auflösung befindlich seyn: daher ist es noch leuchtend, wenn man es mit gekochtem oder destillirtem Wasser schüttelt. Der Phosphor vermehrt den Umfang des Stickgases, worin er sich auflößt: diese Vermehrung beträgt, nach meiner Bestimmung, etwa $\frac{1}{40}$ von dem Umfange des Stickgases (251).

Anders verhält sich der Phosphor gegen die Oxygenluft; ebendeshalb weil er eine stärkere Verwandtschaft zu derselben hat, lößt er sich bei einer niedrigen Temperatur nicht in derselben auf, sondern saugt sie ein: eben so wie die Schwefelsäure die Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, anstatt sich in derselben aufzulösen, ungeachtet es ihr an Neigung zum ausdehnsamen Zustand nicht fehlt (245).

Diese Oxydation erfolgt nicht nur auf Kosten des Oxygens, womit er in Berührung ist, oder das sich im Wasser aufgelößt befindet, sondern es wird dadurch sogar, wie wir vorher gesehen haben, das Wasser zersetzt wenn das schwach gebundene Oxygen für die Einwirkung des Phosphors

*) Journal de l'Ecole Polyt. 3e. Cahier.

nicht hinreicht. Dieses Phosphor-Oxyd bildet sich ebenfalls wenn der Phosphor nicht vollständig verbrennen kann, und alsdann ist es roth: gewöhnlich bleibt etwas von diesem rothen Oxyd beim Verbrennen des Phosphors zurück. Man weiß nicht, welche Verhältnißmenge von Oxygen der Phosphor in diesem Zustande annehmen kann, und wie sich der am stärksten oxydirte Phosphor und die phosphorichte Säure in dieser Rücksicht von einander unterscheiden; es scheint, als wären sie in ihrer Zusammensetzung wenig verschieden.

Bei der Annäherung der Temperatur an den 20 Grad des achtzigtheiligen Thermometers, wird die Oxygen-Luft leuchtend, der Phosphor brennt, und es bildet sich phosphorichte Säure; wenn endlich die Temperatur bis auf etwa 30 Grad erhöht ist, so wird die Flamme weit lebhafter, die Verbrennung erfolgt vollständiger und die Säure nähert sich in Rücksicht auf das Oxygen weit mehr dem Zustande der Sättigung.

In der atmosphärischen Luft fängt die Verbindung bei einer geringern Temperatur an als in Oxygen-Luft, weil das Stickgas einen Theil des Phosphors auflößt, der alsdann unmittelbar verbrennt: die hieraus entstehende Wärme erhöht allmählig die Temperatur, und daraus entsteht eine auf jene erste folgende lebhafte Verbrennung. Um dieses zweite Verbrennen zu vermeiden, und den Phosphor ruhig in phosphorichte Säure umzuändern, haben Sage und besonders Pelletier Geräthschaften erdacht, bei welchen der Zugang der Luft erschwert, und dadurch die Einwirkung auf den Phosphor so gemäßigt ist, daß die zur lebhaften Entzündung erfoderliche Temperatur nicht entstehen kann, und die Oxyda-

tion des Phosphors bloß durch seine Auflösung in Stickgas erfolgt. Hierauf beruht also die besondere Eigenschaft des Phosphors, daß er in der atmosphärischen Luft leichter als in der Oxygen-Luft verbrennt: von jener schwachen Verbrennung rühren ferner die weißen Dämpfe her, die sich vor der Entzündung des Phosphors zeigen, wenn man ihn der atmosphärischen Luft aussetzt.

294. Bei der Entzündung des Phosphor-Hydrogengases, fängt das Verbrennen bei dem Phosphor an, der im ausdehnsamen Zustande, wenn er in hinlänglicher Menge vorhanden ist, dem Oxygen wenig Widerstand leistet, obgleich das Hydrogen seine stärkere Verwandtschaft zum Oxygen, nicht blos durch den Grad der Sättigung beweiset, den es hervorbringt, sondern selbst durch die Umstände beim Verbrennen: denn wenn das Oxygen nicht in hinlänglicher Menge zur Bildung beider Verbindungen vorhanden ist, so bildet sich das Wasser vorzugsweise, und es wird ein Theil Phosphor niedergeschlagen, indessen befindet er sich wahrscheinlich im oxydulirten Zustande. Auch wird der Phosphor niedergeschlagen, wenn man das mit Phosphor-Hydrogen geschwängerte Wasser durch eine unzureichende Menge oxygenirter Salzsäure zerlegt.

Die Eigenschaften des Schwefel- und Phosphor-Hydrogens, zeigen viel Analogie des Schwefels und Phosphors mit dem Kohlenstoff; nur scheint ihre Verwandtschaft gegen das Hydrogen schwächer zu seyn, denn sie lassen sich leichter davon scheiden, da hingegen die Kohle im abgesonderten Zustand immer einen Theil Hydrogen gebunden hält. Eben so läßt das Hydrogen leicht einen Theil von jenen beim Verbrennen fahren, welches man bei dem Kohlen-Hydrogen nicht bemerkt,

wenn nicht der Kohlenstoff in großer Verhältnißmenge darin vorhanden ist, und selbst in diesem Fall hält er beim Niederfallen noch einen Theil Hydrogen fest (281).

Wahrscheinlich rührt von dieser stärkern Verwandtschaft der Kohle die Eigenschaft derselben her, daß sie ein aus drei Bestandtheilen zusammengesetztes Gas bildet: desgleichen, daß sie einen Bestandtheil vegetabilischer und animalischer Stoffe ausmacht, die größtentheils aus eben den drei Bestandtheilen nur in verschiedenen Verhältnißmengen bestehen. Indessen darf man es nicht für ausgemacht halten, daß sich nicht auch unter manchen Umständen mit Oxygen verbundene Gasarten von Schwefel- und Phosphor-Hydrogen bilden könnten. Gengembre erzählt, daß beim allmähligen Verbrennen des Phosphor-Hydrogens die letzten Theile eine grüne Flamme geben, welches eine Ungleichheit in dessen Zusammensetzung anzuzeigen scheint.

295. Aus der stärkern Verwandtschaft des Phosphors gegen das Oxygen, welche besonders im folgenden Kapitel erwiesen werden wird, erklären sich die Verschiedenheiten der schwefelhaltigen, und phosphorhaltigen Hydrogen-Gasarten, in Ansehung ihrer Entzündlichkeit; aber sie besitzen noch einen andern unterscheidenden Charakter: denn das Schwefel-Hydrogen verbindet sich mit den Alkalien nach Art einer Säure, und erzeugt dadurch die Schwefel-Hydrogen-Verbindungen (Hydrosulfures); bildet sich aber das Schwefel-Hydrogen durch Einwirkung des Wassers auf eine Schwefel-Verbindung (Sulfure), so entweicht es nicht als Gas, sondern vereinigt sich mit der Schwefel-Verbindung, und bildet eine Schwe-

fel = Hydrogen = Verbindung, mit überschüssigem Schwefel (Sulfure hydrogéné).

Das Phosphor-Hydrogen hingegen äussert so geringe Einwirkung auf die Alkalien, daß die ihm eigenthümliche Ausdehnsamkeit schon hinreicht, eine Verbindung mit denselben zu hindern. Daher giebt es keine Phosphor = Hydrogen = Verbindungen, ohne und mit überschüssigem Phosphor, wie es Schwefel = Hydrogen = Verbindungen, ohne und mit überschüssigem Schwefel giebt, sondern das Gas entbindet sich in dem Maaße wie der Phosphor = Hydrogen erzeugt wird.

Der Grund dieses Unterschiedes, beruht auf den Eigenthümlichkeiten des Schwefels und des Phosphors selbst. Der Schwefel besitzt eine starke Verwandtschaft gegen die Alkalien; und er könnte nach Kirwan's Bemerkung mit einer Säure verglichen werden, wenn er sich nicht von Natur im festen Zustande befände; der Phosphor hingegen zeigt wenig Einwirkung auf die Alkalien, und man kennt von ihm noch keine weitere Verbindung mit denselben, ausser der sehr schwachen mit dem Kalk und der noch zweifelhaften mit dem Ammonium: es ist also ganz natürlich, daß man in dem Schwefel = und Phosphor = Hydrogen deren Bildung nicht eben von einer sehr kräftigen Verwandtschaft abhängt, Eigenschaften findet, die von einem der Bestandtheile, welcher seine Anlagen mit in die Verbindung bringt, herrühren. Die entzündlichere Grundlage giebt auch dem Gas, in welches sie eintritt, grössere Entzündlichkeit; und diejenige, welche eine grössere Anlage zur Acidität hat, theilt auch dieselbe dem von ihr herrührenden Gas stärker mit: die Zusammensetzungen beider mit dem Hydrogen, können nach ihren Verhältnißmengen weit veränderlicher seyn,

als es ihre Verbindungen mit dem Oxygen sind, weil ihre Verbindung mit jenen, wegen ihrer viel schwächern Verwandtschaft zu ihm, keine Verdichtung hervorbringt, wodurch ein bestimmtes Mengenverhältniß entstehen könnte. Diese Verbindungen behalten ihre vorwaltende Verwandtschaft gegen das Oxygen bei, und dieses zersetzt sie entweder unmittelbar, oder indem es sich von einer andern Substanz trennt: alsdann treten die Grundverwandtschaften wieder in die Stelle der abgeleiteten Verwandtschaft dieser Zusammensetzungen; die Grundlage wird zur Säure, und das Hydrogen bringt Wasser hervor.

Anmerkungen zum Ersten Abschnitt.

Neunzehnte Anmerkung.

Zu §. 261.

Priestley beschreibt 1) mehrere Versuche, die er über die Wiederherstellung des Eisen-Oxyds angestellet hat, welches sich in einem mit Hydrogen-Luft angefülltem Gefäß im Brennpunkte eines Brennglases befand. Kirwan nahm aus diesen Versuchen einen Einwurf gegen die antiphlogistische Theorie her; Fourcroy, dessen Meinung ich beitrat, antwortete: 2) „Das Hydrogen entziehe den Eisenoxyden nur diejenige Menge von Oxygen, „welche sie über den Zustand des schwarzen Oxyds enthalten, weil „diese Menge stärker mit dem Hydrogen als mit dem Eisen verwandt sey; wenn aber die Reduction bis auf diesen Punct gelangt sei, so stehe sie still: der letzte Antheil Oxygen im Eisen

1) Versuche und Beobachtungen über verschiedene Gegenstände der Phisik. Th. IV. Abth. III.

2) Essai sur le Phlogiston. Pag. 252.

„hänge daran mit stärkerer Kraft, als er sich mit dem Hydrogen „zu vereinigen strebe.“

Diese Bemerkungen, welche in Ansehung des Punkts, bis zu welchem das Eisen auf das Wasser einwirkt, sehr treffend sind, setzen voraus, Priestley habe den Versuch mit sehr oxydirtem Eisen angestellt, und dieses sei dadurch nur zum schwarzen Oxyd geworden. Allein erstens hatte das durch Verbrennen in Oxygen-Luft oxydirte Eisen, nach Priestley's Bemerkung, ungefähr nur um einen dritten Theil seines Gewichts zugenommen, es war dem schwarzen Hammerschlage aus den Schmieden ähnlich; sein Oxydations-Zustand kam also dem schwarzen Oxyd, so wie man es durch Zerlegung des Wassers erhält, ziemlich nahe. Zweitens sagt Priestley ausdrücklich, das Oxyd sei nach der Einwirkung des Hydrogens zu vollkommenem Eisen geworden: so stark hätte er sich schwerlich irren können, wenn das Metall blos von einem höhern Oxydationsgrade bis zu dem des schwarzen Oxyds gekommen wäre; auch zeigen die nähern Umstände seiner Versuche deutlich, daß die Wiederherstellung, wenn sie nicht durchaus vollständig war, wenigstens bis zu einem weit höhern Punkte fortschritt, als wir angenommen hatten, so daß man das Resultat dieser Einwirkung des Hydrogens nicht mit demjenigen verwechseln darf, welches von der Zerlegung des Wassers herrührt.

Zwanzigste Anmerkung.

Zu §. 286.

Ich hatte mich bei meinen Bemerkungen über die Kohle und die Kohlen-Hydrogenarten *) eines entzündbaren Gas bedient, welches man durch den Schlag des electrischen Funkens in die Kohlensäure erhält, wie es Priestley und van Marum gethan haben: ich hatte Monge's Erklärung darüber ohne Einschränkung angenommen, und dieses Erzeugniß einzig der Zersetzung des Wassers zugeschrieben; so daß ich mit ihm dieses entzündbare Gas für Hydrogengas gehalten, und die Verringerung

*) Mémoires de l'Institut, Tom. IV.

des Umfangs in der Kohlensäure, blos von der Entziehung des Wassers hergeleitet hatte.

Ich hätte bedenken sollen, daß sich bei der Kohlensäure unter diesen Umständen eben das ereignen müße, als wenn man sie in Berührung mit einem oxydirbaren Metall einer starken Hitze aussetzt; aber ich ließ mich durch die Menge von Oxygen verführen, welche dieses Gas bei seinem Verbrennen zu verschlucken geschienen hatte, und welche derjenigen gleich kam, die das Hydrogengas verzehret, und die weit mehr beträgt, als das oxydirte Kohlen-Hydrogengas nöthig hat.

Theodor von Saussure, hat die Wirkung des electrischen Funkens auf die Kohlensäure sorgfältiger untersucht: *) er hat gezeigt, daß das erhaltene entzündbare Gas von einerlei Art mit demjenigen sey, welches er Kohlenstoffhaltiges Gas (Gas carbonneux) nennt, und daß sich die der Zerlegung widerstehende Kohlensäure gar nicht ausdehnte, wenn man sie mit Wasser in Berührung brachte; aber hierbei, dünkt mich, muß man mit seinen Schlüssen auch stehen bleiben.

Die Resultate dieses Versuchs gehören zu denen, die einer doppelten Erklärung fähig, und eben daher zur Aufhellung des untersuchten Gegenstandes nicht dienlich sind.

Indessen beweisen ähnliche Thatsachen, daß der electrische Funke die Eigenschaft hat, das Wasser zu zersetzen, wobei dann dessen Oxygen und Hydrogen in andere Verbindungen treten.

Austin setzte der Einwirkung des electrischen Funkens das Gas aus, welches man bei der Destillation des essigsauren Kali erhält **): dies ist ein Kohlen-Hydrogengas, oder kommt wenigstens, nach der großen Verhältnißmenge von Oxygen zu urtheilen, deren es zu seinem Verbrennen bedarf, demselben sehr nahe: er bemerkte, daß der Umfang dieses Gases dabei um mehr als noch einmal so viel zunahm, und er behauptete, daß es nachher eine grössere Menge Oxygen erfordere, und dennoch weniger Kohlen-

*) Journal de Phisique, Tom. LIV.

**) Philosophical Transactions, 1790.

säure gebe: er schloß daraus, die Kohle wäre durch das electrische Fluidum zersetzt worden.

Henry hat die durch die Electricität bewirkte beträchtliche Ausdehnung dieses Gases bestätigt; aber er hat durch genauere und strengere Versuche *) bewiesen, 1) daß die Menge von Kohlensäure, die man durch Verbrennung des ausgedehnten Gases erhalten kann, genau eben so viel beträgt, als eine gleiche Menge des ursprünglichen Gases liefert, und er hat jeden Gedanken an eine Zerlegung der Kohle aufgehoben: 2) daß das ausgedehnte Gas ungefähr den vierten Theil Oxygen zu seinem Verbrennen nöthig hat, so daß sich offenbar Hydrogengas gebildet hatte, welches nur von der Zersetzung des Wassers herrühren kann, 3) daß diese Zersetzung hier nicht von der Oxydation eines Metalls herkomme, denn er hat sie bewirken können, wenn das Gas blos mit Gold in Berührung war; aber er zeigt, daß dabei zugleich ein wenig Kohlensäure gebildet wird.

Er hat bemerkt, daß das Gas, wenn es mehrere Tage lang der Einwirkung eines Alkali ausgesetzt war, um ihm alles durchs Hygrometer erkennbare Wasser zu entziehen, nur um den sechsten Theil seiner sonstigen Erweiterung ausgedehnt wurde: wenn man aber ein wenig Wasser hinzuthat, so wurde sie eben so groß wie vorher.

Diese Versuche beweisen unwiderleglich, daß die entzündlichen Gasarten, worin Kohle enthalten ist, einer Wasserzersetzung fähig sind, daß aber nicht bloß dasjenige Wasser, welches man ihnen durch eudiometrische Mittel zu entziehn vermag, zu dieser Erscheinung beitragen kann.

Man muß bemerken, daß das hygrometrische Wasser, welches ein Gas bei 15 Graden des Thermometers enthalten kann, kaum über 1 Milligramm in 100 Kubikcentimeter betragen würde, welches nur etwa den 50sten Theil von dem Umfange eines Gases an Hydrogengas liefern könnte; und das Hydrogengas das Stickgas, und das Oxygengas liefern, einzeln der Electricität

*) Philosophical Transactions, 1790.

ausgesetzt, gar keinen bemerkbaren Theil von Hydrogengas, wenn gleich hygrometrisches Wasser in ihnen vorhanden ist.

Die Gasarten worin Kohlenstoff enthalten ist, sind nicht die einzigen bei denen man die Zersetzung des Wassers darthun kann. Henry erhielt aus salzsaurem Gas, vermittelst des electrischen Funkens entzündbares Gas, ohne einige erfolgte Zerlegung der Säure*): hier kann man die Ursache von der Erzeugung des Hydrogengases nirgends anders als in der Zersetzung des Wassers finden, und man kann hier keine andere Art von entzündbarem Gas annehmen, außer demjenigen, welches dadurch unmittelbar entsteht, nemlich Hydrogengas.

Henry hat ferner durch die kräftigsten eudiometrischen Mittel dem salzsauren Gase alle Feuchtigkeit zu entziehen gesucht; dennoch gaben 100 Maas davon 6 Maas Hydrogengas, also wenigstens dreimal soviel als wenn dieses Gas mit hygrometrischem Wasser gesättigt gewesen wäre, und wenn man annimmt, daß einzig dieses durchs Hygrometer erkennbare Wasser darin zersetzt werden konnte. Merkwürdig ist, daß das nicht ausgetrocknete Gas, um kein Hundertel mehr an Hydrogengas lieferte.

Während der Entbindung dieses Hydrogengases bildete sich salzsaures Quecksilber, so daß sich die beiden Bestandtheile des Wassers bei dieser Zersetzung gleichmäßig offenbarten. Das Flußspathsaure Gas zeigte eben dieselben Erscheinungen.

Es ist also erwiesen, daß gasförmige Substanzen einen Antheil von Wasser gebunden halten können, außer demjenigen der auf das Hygrometer wirkt (I. §. 173. S. 314.): dieses gebundene Wasser kann ferner durch solche Mittel zerlegt werden, wodurch eine andere Verbindung seiner Bestandtheile begünstigt wird; wahrscheinlich aber schützt die Verwandtschaft gegen diese Zersetzung einen bald größern, bald geringern Theil, nach der Natur der Gasart, nach der Stärke der Electricität, und nach der Wirksamkeit der Substanz womit sich das Oxygen zu verbinden sucht, und nur ein Theil des gebundenen Wassers wird dann zersetzt. Dieses

*) Philosophical Transactions, 1800.

Dieses Gebundenseyn des nicht durchs Hygrometer erkennbaren Wassers darf Saussure'n nicht in Verwunderung setzen, da er so gut erwiesen hat, daß die Alaunerde, bei einer Hitze wobei das Eisen schmilzt, noch ein zehntel von ihrem Gewicht an Wasser enthalten kann.

Wenn man die große Erweiterung des Umfangs bei dem Kohlen-Hydrogengase in den Versuchen Austin's und Henry's, mit der geringen Ausdehnung vergleicht, welche die Kohlensäure bei ihrer Zersetzung und bei ihrem Uebergange in oxydirtes Kohlen-Hydrogengas erleidet, so sieht man, daß man zwei Erzeugungsarten dieses Gases durch den elektrischen Funken von einander unterscheiden müsse, eben so, als wenn dieses Gas von der Kohlensäure herrührt, die man bei einer starken Hitze entweder mit der Kohle, oder mit einem sich oxydirenden Metall in Berührung bringt. (287.)

Im ersten Fall zersetzt sich das gebundene Wasser, und seine beiden Bestandtheile tragen zur Bildung der gasförmigen Substanz bei, daher wird der Umfang mehr als verdoppelt: im zweiten Fall verbindet sich das Oxygen des Wassers, und ein Theil von dem Oxygen der Kohlensäure, mit dem Metall, und alsdann erfolgt die Umwandlung der Kohlensäure mit einer kaum bemerkbaren Vergrößerung des Umfangs; die Verdichtung des Oxygens mit dem Metall hält der vom Hydrogen herrührenden Ausdehnung beinahe das Gleichgewicht.

Saussüre hat in seiner Denkschrift noch andere merkwürdige Erfahrungen gesammelt: er zeigt, daß sich in einer Mischung von Hydrogengas und Kohlensäure vermittelst der Elektricität Wasser, und dasjenige Gas bildet, welches ich oxydirtes Kohlen-Hydrogengas nenne. Clement und Desormes hatten eine ähnliche Zersetzung bewirkt, indem sie das Hydrogengas und die Kohlensäure durch eine glühende Röhre streichen ließen. Saussüre hat bemerkt, daß das Hydrogengas bei einer langen Berührung mit dem kohlensauren sehr langsam eine ähnliche Zersetzung bewirkte, wobei zugleich oxydirtes Kohlen-Hydrogengas gebildet wurde, so daß Hitze und Elektricität diesen Erfolg bloß beschleunigen.

Diese Erzeugnisse der langsamen Einwirkung gasförmiger Substanzen zeigen eine merkwürdige Aehnlichkeit mit den Erzeugnissen langsamer Gährungen, die vermittelst der wechselseitigen Einwirkung solcher Substanzen vorgehen, die in einer tropfbaren Flüssigkeit aufgelößt gehalten werden. (I. §. 14. S. 47.)

Zusatz des Herausgebers.

In der kürzlich erschienenen kleinen Schrift: Darstellung und Kritik der Verdunstungslehre, Berlin 1810, so wie in meiner mechanischen Naturlehre, Cap. 28. §. 2., gebe ich nur einen doppelten Zustand an, in welchem sich das Wasser in der atmosphärischen, oder in einer andern Luft befinden könne; nämlich 1) als Dampf, d. i. als tropfbares Wasser, aber in einer höchst feinen Zertheilung mechanisch in der Luft schwimmend; 2) als Dunst, d. i. vollkommen in den ausdehnsamen Zustand versetzt, und gleichförmig mit der Luft vermischt, oder in derselben aufgelöset. Nach Austin's und Henry's Versuchen mit der salzsauren Luft, so wie nach Berthollet's Raisonnement über die kohlensaure Luft, scheint es, daß man noch einen dritten Zustand hinzufügen müsse: nemlich den Zustand einer innigern chemischen Verbindung des Wassers mit irgend einer Luftart.

Welchen Begriff soll man sich nun von dem Unterschied des zweiten und dritten Zustandes machen?

Der äussere Unterschied ist nicht schwer anzugeben. Im zweiten Zustand behält das Wasser den Charakter eines ausdehnsamen Dunstes: d. h. wenn es bis zu dem Maximum seiner Expansivkraft, welche der vorhandenen Temperatur zukommt, vorhanden ist, so wird bei jeder Erniedrigung der Temperatur, und bei jeder Zusammenpressung, ein Theil derselben in den Zustand des Dampfes zurückversetzt, oder niedergeschlagen. Ist es aber nicht bis zu seinem Maximum angehäuft, so kann es bis zu einer gewissen Temperatur abgekühlt werden, bei welcher es sich im Maximum befindet, und dann treten, bei weiterer Abkühlung oder Zusammenpressung, die eben angegebenen Folgen

wieder ein. Im dritten Zustand hingegen müßte es völlig den Charakter einer beharrlichen Luftart haben, so daß weder durch Abkühlung noch durch Zusammenpressung ein Theil derselben ausgeschieden werden könnte; es müßte also ein wirklicher Bestandtheil der Luftart seyn.

Von dem innern Unterschied beider Zustände aber, mache ich mir folgende Vorstellung:

Je vollständiger wir die materiellen Veränderungen in der Körperwelt, auf dem Weg der Beobachtung und Erfahrung kennen lernen, um so sichtbarer wird es, daß zwei Verbindungen aus den nämlichen Bestandtheilen, und sogar in dem nämlichen Verhältniß, zu einer vollkommen gleichartigen Verbindung gemischt seyn, und doch zwei ganz verschiedene Dinge seyn können. Wasser, und gehörig gemischte Knall-Luft, geben ein deutliches Beispiel; eben so die vielen Verbindungen von Oxygen und Azot, zu vollkommner und unvollkommner Salpetersäure, zu Salpetergas, und zu oxydirtem Stickgas, auf der einen Seite, zusammengestellt mit den in gleichen Verhältnissen gemachten Mischungen von Oxygen- und Azot-Luft. Der Unterschied solcher Mischungen kann unmöglich in den wahrnehmbaren, wägbaren Stoffen liegen, weil diese in beiden in gleichem Verhältniß, und in beiden zu einer völlig gleichartigen Verbindung gemischt sind. Er muß also nothwendig in unsichtbaren Kräften oder Stoffen liegen, von denen es leicht viel mehrere geben dürfte, als die wenigen, deren Daseyn wir bereits aus ihren Wirkungen geschlossen haben, und deren Wirkungsgesetze wir unter dem Namen Licht, Wärme, Electricität, Magnetismus, etwas näher kennen gelernt haben. Vielleicht ist in der Knall-Luft Wärmestoff, oder elektrische Materie, oder beides enthalten, in Wasser aber gar nicht, oder in einem andern Verhältniß. Vielleicht befinden sich auch umgekehrt im Wasser gewisse nicht wahrnehmbare Stoffe, die in der Knall-Luft fehlen, oder in einem andern Verhältnisse darin sind.

Das geheimnißvolle Spiel solcher unsichtbaren Kräfte, dürfte leider die Fortschritte einer vollständigen chemischen Theorie sehr erschweren und verzögern! zumal wenn der menschliche Ver-

stånd sich, wie es besonders in Deutschland jetzt den Anschein hat, nicht durch die Geschichte und durch den heiligen Genius der Wahrheit sollte warnen lassen, mit solchen unsichtbaren Kråften ein loses Phantasiespiel zu treiben, anstatt, nach dem Beispiel unsers Verfassers und aller wahren Naturphilosophen, die Erscheinungen selbst, sorgfåltig, můhsam, und deutlich zu zergliedern, um auf diesem Wege die Gesetze jener unsichtbaren Kråfte und ihre Verschiedenheiten aufzufinden.

Zweiter Abschnitt.

Von den zweitheiligen Säuren, in Rücksicht auf ihre Zusammensetzung betrachtet.

Erstes Kapitel.

Von der schwefelichten und der Schwefel-Säure, desgleichen von der phosphorichten und der Phosphor-Säure.

296. Die sämmtlichen Säuren richten sich nach gleichen Verbindungsgesetzen, so lange sich ihre Zusammensetzung und ihre davon abhängende Constitution nicht ändert.

Die Reihe der Erscheinungen, die sie in dieser Rücksicht zeigen, hat uns vorzüglich dazu gedient, die Verbindungsgesetze zu bestimmen (Th. I. Absch. II.), deren Wirkungen man hernach bei den mehr verwickelten Erscheinungen einzeln darlegen muß. Aber diejenigen Säuren, die in Ansehung ihrer Bestandtheile veränderlich sind, nehmen, nach der Anzahl und Verhältnißmenge derselben, besondere Eigenschaften an, und diese Verhältnißmenge hängt von den Kräften ab, welche auf die Bildung oder auf die Aufhebung der Verbindung hinwirken. Wir wollen jetzt die Säuren in Ansehung dieser ihrer Zusammensetzung betrachten.

Die Salzsäure und die Flußspathsäure sind unter allen bekannten Säuren allein in ihrer Zusammensetzung unveränderlich. Die Flußspathsäure, welche die kräftigste unter den Säuren zu seyn scheint, ist bisher von den Chemikern wenig untersucht worden, aber man muß sie, nach allem was man von ihr weiß, für eine einfache Substanz halten. Bei der Salzsäure läßt zwar ihre natürliche Entstehung, die gewöhnlich bei der Bildung der Salpetersäure zu erfolgen scheint, nebst einigen andern Umständen, eine Zusammensetzung vermuthen; doch ist es deshalb nicht weniger wahr, daß sie bei allen bekannten Vorgängen, eine sehr kleine Anzahl von noch sehr zweifelhaften Fällen ausgenommen, keine Zersetzung erleidet, und daß es folglich für die Erklärung fast aller Erscheinungen, woran sie Theil hat, völlig gleichgültig ist, ob sie eine einfache oder zusammengesetzte Substanz sey.

Man hat die Boraxsäure ebenfalls als eine einfache Substanz angesehen; aber einige Chemiker behaupten, sie zerlegt zu haben, und Fabroni hat, nach einigen Nachrichten, ihre Bestandtheile bestimmt, und gefunden, daß ihre Acidität von der Salzsäure herrührt: bis dahin, daß dieser Gelehrte seine Versuche bekannt macht, muß man die Thätigkeit dieser Säure bei den bekannten Wirkungen noch als die Thätigkeit einer einfachen Substanz betrachten.

Alle übrigen Säuren erhalten ihre Acidität vom Oxygen: man kann keine andern bekannten Ausnahmen hiergegen anführen, außer dem Schwefel-Hydrogen, das die auszeichnenden Eigenschaften einer Säure besitzt, ohne Oxygen zu enthal-

ten, und außer der sogenannten Blausäure *); allein 1) das Schwefel-Hydrogen scheint seine sauren Eigenschaften vom Schwefel zu bekommen, worin sie durch die Cohäsionskraft gebunden waren (295), aber es gehört nach seinen vorwaltenden Eigenschaften in eine andere Klasse als die Säuren; 2) die Blausäure besitzt besondere Eigenschaften, weshalb man sie nicht mit den Säuren verwechseln kann.

Man kann die zusammengesetzten Säuren nicht bloß nach der Anzahl der Bestandtheile von einander unterscheiden, sondern auch nach dem bei manchen anzutreffenden Vermögen, verschiedene Verhältnißmengen von ihren Bestandtheilen anzunehmen, und dadurch besondere mit diesen Verhältnißmengen verbundene Eigenschaften zu erhalten; da hingegen andere nur eine einzige saure Verbindung bilden können, und ihre Bestandtheile in Verbindungen von einer andern Art übergehen, so bald ihre Grundverwandtschaften in die Stelle ihrer abgeleiteten Verwandtschaft treten.

Ich habe in diesem Abschnitte den Zweck, diejenigen unter diesen Säuren die nur aus zweien Bestandtheilen bestehen, zu untersuchen, ihre Eigenschaften aus den Eigenschaften der Substanzen, woraus sie zusammengesetzt sind, abzuleiten, der Spur dieser Eigenschaften in den von ihnen gebildeten Verbindungen nachzugehen, und die Verschiedenheiten zu bestimmen, wodurch sie sich auszeichnen, wenn ihre Verhältnißmengen veränderlich sind.

Die zweitheiligen Säuren, deren Zusammensetzung hinlänglich bekannt ist, sind: die Phosphorsäure, die phos-

*) Nach Klaproth: zootinische Säure.

phorichte, die Schwefelsäure, die schwefelichte, die Salpetersäure, die salpeterichte, die oxygenirte Salzsäure, die Kohlensäure. Noch giebt es metallische Säuren, die den vorigen in ihrer Zusammensetzung ähnlich sind; aber ich verbinde die Eigenschaften der Metalle und deren Abänderungen in einem eigenen Abschnitt. Die vorzüglichsten Eigenschaften der Kohlensäure habe ich oben dargestellt: auch habe ich in verschiedenen Theilen dieses Werks die Bildung und die Eigenschaften der Phosphor-, der phosphorichten, der Schwefel- und der schwefelichten Säure untersucht; dennoch will ich hier die Veränderungen, deren sie in ihrer Zusammensetzung fähig sind, die davon herrührenden Abwechselungen in der Constitution, nebst den Beziehungen zusammenfassen, die zwischen ihren Eigenschaften und zwischen den Eigenschaften ihrer Bestandtheile und der Verbindungen statt finden, die sie mit mancherlei Grundlagen bilden.

297. Der Phosphor und der Schwefel, die das Radical der Phosphor- und Schwefelsäure ausmachen, sind in ihren natürlichen Anlagen wenig unterschieden: sie besitzen fast ein gleiches specifisches Gewicht: der Phosphor kann sich in geringer Menge mit dem siedenden Wasser verflüchtigen, aber ohne Mitwirkung der Wasserdämpfe fodert er dazu, nach Pelletier's Beobachtung, 232 Grad des achtzigtheiligen Thermometers, welches nicht viel von dem Grade abweichen kann, wobey der Schwefel zu Dampf wird; in diesen Rücksichten zeigen also der Schwefel und der Phosphor keine Ungleichheiten, die auf die Eigenschaften ihrer Zusammensetzungen einen merklichen Einfluß haben könnten: auch ist die Cohäsionskraft im Schwefel und im Phosphor zu wenig

verschieden, als daß man daraus die Ungleichheit in ihrer Brennbarkeit erklären könnte; außerdem zeigt auch selbst der geschmolzene Schwefel noch immer ein beträchtlich geringeres Bestreben, sich mit dem Oxygen zu verbinden, als der Phosphor. Man muß also in der ungleichen Verwandtschaft gegen das Oxygen, bei beiden Substanzen, den Grund ihrer Verschiedenheit aufsuchen (I. §. 182. S. 330.), so wie auch den Grund von der Ungleichheit ihrer Verbindungen mit dem Hydrogen: der Phosphor äußert eine weit stärkere Einwirkung auf das Oxygen als der Schwefel; dies sieht man aus seiner größern Verbrennlichkeit und aus der Verhältnißmenge des von ihm gebundenen Oxygens: wegen dieser stärkern Einwirkung befindet sich das Oxygen in der Phosphorsäure weit stärker verdichtet als in der Schwefelsäure, und das Radical selbst muß eine größere Verdichtung erleiden. Daher kommt es, daß die Schwefelsäure bei einem gewissen Grade von Hitze noch flüchtig ist, da die Phosphorsäure ein starkes Feuer aushält, alles Wasser womit sie verbunden war verdampfen läßt, und eher zu einer glasartigen Substanz wird als verfliegt; so daß diese Zusammensetzung aus zweien Substanzen, wovon die eine sehr flüchtig und die andere es noch einigermaßen ist, vermöge der aus ihrer gegenseitigen Einwirkung entstandenen Verdichtung weit feuerbeständiger wird als eine gleiche Verbindung, worin der flüchtigere Bestandtheil in geringerem Verhältniß vorhanden ist. Daher kommt es auch, daß sich die Phosphorsäure weit besser als die Schwefelsäure behaupten kann, wenn sie durch die abgeleitete Wirksamkeit einer Grundlage geschützt wird (I. §. 184. S. 334.), und auf dieser Verschiedenheit beruhen die Ver=

fahrungsarten deren man sich bedient, sowohl um den Phosphor aus den phosphorsauren Verbindungen zu erhalten, als auch um die schwefelsauren Verbindungen zu zerlegen.

298. Obgleich die Phosphorsäure weit fester als die Schwefelsäure das Oxygen an sich hält, so wird doch die erste zersetzt wenn man sie in Verbindung mit Kohle einer großen Hitze aussetzt, da die zweite hingegen der Wirksamkeit derselben entgeht, so daß nur ein geringer Theil davon in schwefelichte Säure umgewandelt wird. Dieser Unterschied hängt eben von der geringern Verdichtung der Schwefelsäure ab, die sich verflüchtigt ehe die Temperatur gehörig erhöht ist: die Phosphorsäure hingegen muß zu einer Temperatur gelangen, wo sie ihr Oxygen an den Kohlenstoff, der damit eine flüchtige Säure bildet, abtreten muß; zugleich hält sie einen Theil der Kohle aufgelößt, und das Hydrogen derselben verbindet sich mit einem Theil Phosphor, und erzeugt Phosphor-Hydrogen: ist die Phosphorsäure mit einer hinlänglichen Menge von feuerbeständigem Alkali verbunden, so daß sie damit ein Neutralsalz bildet; so wird die Verwandtschaft des Oxygens gegen den Phosphor durch die abgeleitete Kraft der Verbindungen unterstützt, und jener dadurch in den Stand gesetzt, der Einwirkung der Kohle so zu widerstehen, daß sie die Phosphorsäure nicht zu zerlegen vermag. Deswegen nimmt man (bei Bereitung des Phosphors) entweder diese Säure allein, oder in Verbindung mit dem durch die Hitze davon trennbaren Ammonium, oder man entzieht auch dem phosphorsauren Kalk einen Theil seiner Grundlage vermittelst der Schwefelsäure, so daß er zu einer gesäuerten phosphorsauren Verbindung wird, und alsdann kann der

für den neutralen Zustand überschüssige Theil der Säure durch die Kohle gänzlich zerlegt werden und Phosphor liefern; das Uebrige bleibt phosphorsaurer Kalk. Auch kann man die mit einem Metalloxyd verbundene Phosphorsäure zerlegen, wenn dasselbe wie das Blei = Oxyd nicht zu denen gehört, die das Oxygen fest an sich halten, weil die Kohle alsdann nicht bloß auf die Phosphorsäure, sondern auch auf das Oxyd einwirkt, und weil außerdem das Metall mit dem Phosphor sich zu verbinden sucht, und als eine Phosphorverbindung (Phosphure), zurückbleibt. (Anmerkung XIII.)

Obgleich die Phosphorsäure durch die Kohle zerlegt wird, so besitzt doch der Phosphor die Eigenschaft, unter andern Umständen wieder die Kohlensäure zu zerlegen, wie man dies aus den merkwürdigen Versuchen von Tennant und Pearson sieht *). Man hat hier ein auffallendes Beispiel von jenen wechselseitigen Zerlegungen, woraus man mit so großer Schwierigkeit genaue Folgerungen über die Verwandtschaft der Substanzen ziehen kann, weil sich der Zustand der Kräfte, wovon diese Wirkungen abhängen, mit den Umständen ändert.

Wenn ich die Menge von Oxygen, womit sich der Kohlenstoff in der Kohlensäure verbindet, gegen diejenige vergleiche, die der Phosphor in der Phosphorsäure annimmt; wenn ich bedenke, daß die Kohlensäure, ungeachtet ihrer größern Verhältnißmenge von Oxygen, dennoch weniger alkalische Grundlage sättiget, so scheint mir der Kohlenstoff unstreitig

*) Philos. Transact. 1791. — Annales de Chimie, Tom. XIII.

eine weit stärkere Verwandtschaft zum Oxygen zu besitzen, als der Phosphor: wenn aber dieser die Kohlensäure zerlegt, so nimmt der Kohlenstoff wieder Hydrogen an sich, gegen welches er eine starke Verwandtschaft hat, er verbindet sich in diesem Zustande, mit dem Phosphor, mit dem er ebenfalls verwandt ist; die Einwirkung der alkalischen Grundlage auf die Phosphorsäure, unterstützt die übrigen Verwandtschaften: die Zerlegung der Kohlensäure ist also das Werk mehrerer verwickelter Ursachen.

In den schwefelsauren Verbindungen ist die abgeleitete Kraft der Verwandtschaft nicht hinreichend, um die Schwefelsäure gegen die Einwirkung der Kohle zu schützen, sondern es erzeugt sich, nach der Verwandtschaft der Grundlage, nach der Cohäsionskraft der schwefelsauren Verbindung, und nach dem zur Zerlegung erforderlichen Grade der Temperatur, kohlensaures Gas und oxydirtes Kohlen-Hydrogen, der Schwefel aber bleibt mit dem Alkali verbunden zurück, so daß sich hier die geringere Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Oxygen offenbart, ob sie gleich durch ihre Flüchtigkeit vor der Zerlegung geschützt war.

299. Man hat die phosphorichte Säure mit der schwefelichten verglichen, aber ich finde diese Vergleichung nicht ganz treffend: die schwefelichte Säure besteht aus unveränderlichen Verhältnißmengen, und besitzt folglich eine bestimmte Constitution; wenigstens kann man die beobachteten Ungleichheiten derselben als zweifelhaft und unbedeutend ansehen: bei der phosphorichten Säure hingegen, kann man nur einen Punkt der Verbindung als unveränderlich betrachten, denjenigen nemlich, auf welchem sie sich unmittelbar befindet, wenn sie durch Dazwischenkunft des Stickgases gebildet ist: da sie,

der Constitution nach, von der Phosphorsäure wenig abweicht, und keine bemerkbare Lücke zwischen beiden statt findet, so scheint es mir wahrscheinlich, daß die phosphorichte Säure durch eine stufenweise Verbindung mit Oxygen in Phosphorsäure übergehen kann.

Die phosphorichte Säure behält eine stärkere Einwirkung auf das Oxygen als die schwefelichte; sie kann sogar, nach Art einer Phosphor-Verbindung (Phosphure) (291.), das Wasser zersetzen: denn wenn man sie sieden läßt, so entwickelt sich daraus Phosphor-Hydrogen. Die aus dem Verbrennen unmittelbar entstehende Säure, kommt dem Zustande der Sättigung desto näher, je lebhafter das Verbrennen ist, und er kann in einem gehörig langen Zeitraum bei bloßer Berührung mit der Luft vollständig werden; indessen erhält man selten aufs erstemal die Säure in diesem Zustande der Sättigung, und es strömt noch Licht aus, wenn man sie sieden läßt: indessen bringt man unmittelbar die Phosphorsäure hervor, wenn man das Oxygen im verdichteten Zustande zur Verbindung mit dem Phosphor anwendet, wie bei Lavoisier's Verfahren, wo man sie vermittelst der Salpetersäure bildet, oder bei Pelletier's Verfahrungsart, wo man einen Strom von oxygenirtem salzsauren Gas auf den unter Wasser geschmolzenen Phosphor leitet, oder auch, wenn man, wie Fourcroy, den Phosphor im oxygenirten salzsauren Gas verbrennen läßt.

Obgleich die Schwefelsäure leichter, und in jedem Zustande der Verbindung, zersetzt wird, so erleidet doch dieser Erfolg eine Unterbrechung, sobald die auf sie einwirkenden Substanzen ihr denjenigen Theil von Oxygen entzogen haben, der den Unterschied zwischen der Schwefelsäure und der

schwefelichten bewirkt: der während dieser neuen Verbindung frei gewordene, oder bei dem Verfahren angewandte Wärmestoff, bringt das mit der Säure verbunden gebliebene Oxygen wieder in den Zustand worin es sich befinden muß, um die schwefelichte Säure zu Stande zu bringen; die Flüchtigkeit derselben rührt von diesem Zustande des Oxygens her, und sie entzieht sich der chemischen Wirksamkeit, zu deren Vollendung, besonders wenn sie schon geschwächt ist, ein gewisser Zeitraum erfordert wird: die Zersetzung der schwefelichten Säure hört daher auf, obgleich die noch übrige entgegengesetzte Kraft zu ihrer Vollendung hinreichend ist. (I. §. 191. S. 344.)

Der Phosphor vermag, vermöge seiner stärkern Einwirkung auf das Oxygen, die Schwefelsäure durch Entziehung desselben zu zerlegen, besonders wenn man seine Cohäsionskraft vermittelst der Wärme schwächt; allein die Schwefelsäure wird zur schwefelichten, und auf diesen Punkt hört die Zersetzung auf, weil durch die Wärme die der Verbindung entgegengesetzte Ausdehnsamkeit der schwefelichten Säure wächst, und weil in der Kälte die Cohäsionskraft des Phosphors ebenfalls ein Hinderniß der Verbindung wird, so daß der Phosphor selbst, nach der Beobachtung Fourcroy's und Vauquelin's, die schwefelichte Säure nicht zu zerlegen vermag *), indessen rührt diese Wirkung nicht von einer überlegenen Verwandtschaft des Oxygens gegen den Schwefel her, und man kann vermuthen, daß die phosphorichte Säure, welche kein Hinderniß in der Cohäsion fände, die

---

*) Journal de l'Ecole Polyt. Cahier 4. p. 449.

Zersetzung der schwefelichten Säure bewirken möchte, wenn man die Ausdehnsamkeit derselben nicht durch Wärme erhöhte.

Die schwefelichte Säure, welche das Oxygen mäßig ausgedehnt enthält, zeigt, im Verhältniß gegen die Menge von Oxygen, die sauren Eigenschaften im höhern Maaß: aber sie hält das Oxygen bei weitem nicht so fest als die Schwefelsäure, obgleich eine größere Verhältnißmenge von Schwefel in ihr vorhanden ist; so daß einige Substanzen, z. B. das Schwefel-Hydrogen, und einige Metalle ihr das Oxygen zu entziehen und den Schwefel niederzuschlagen vermögen; und obgleich das verdichtete Oxygen sie leicht in Schwefelsäure verwandelt. (I. §. 18 u. 182. S. 50 und 330.)

300. Diese Umwandlung der schwefelichten Säure in Schwefelsäure erfolgt durch verdichtetes Oxygen weit leichter als durch die Erhöhung der Temperatur: ich habe gefunden, daß, beim Durchgange einer Mischung von schwefelichtsaurem- und Oxygen-Gas durch eine rothglühende Röhre, das erste keine Veränderung erlitt; dies kommt daher, weil das Oxygengas ebenfalls ausgedehnt wird, und sich dann der Verbindung widersetzt. Indessen scheint es mir nicht zweifelhaft, daß sich die schwefelichte Säure in Schwefelsäure umändern müßte, wenn die Hitze stark genug und derjenigen gleich wäre, die zur unmittelbaren Erzeugung der Schwefelsäure erforderlich ist.

Das Hydrogengas wirkt weit kräftiger auf das schwefelichtsaure Gas, wenn man es damit durch eine rothglühende Röhre streichen läßt; vermöge der stärkern Verwandtschaft des Hydrogens gegen das Oxygen, wird das letzte vom ersten zersetzt.

Wenn die schwefelichtsauren Verbindungen der Luft ausgesetzt werden, so wird durch die Einwirkung der Grundlage, welche die Bestandtheile der Säure zu verdichten strebt, die Bildung der Schwefelsäure befördert, und vermittelst dieses Umstandes können die Verhältnißmengen zur Wirklichkeit gelangen, in welchen das Oxygen und der Schwefel am stärksten gegenseitig auf einander wirken: da hier die sonst entgegenstrebende Ausdehnsamkeit der schwefelichten Säure vermindert ist, so kann sie sich mit Oxygen sättigen, und dasselbe aus der Atmosphäre einschlucken, bis sie in den Zustand der Schwefelsäure übergegangen ist; die schwefelichtsauren Verbindungen verwandeln sich also in schwefelsaure: dadurch ist die Stärke oder die Menge der Acidität nicht geändert, aber die Wirkungen der Verdichtung sind größer geworden; indessen zeigt sich dieser Erfolg nicht leicht bei den unauflöslichen schwefelichtsauren Verbindungen, weil die Cohäsionskraft ihm entgegen wirkt.

Obgleich der Phosphor auf das Oxygen stärker einwirkt, so ändern sich doch die phosphorichtsauren Verbindungen an der Luft, nach Fourcroy's und Vauquelin's Beobachtungen, sehr schwer in phosphorsaure um. Dies scheint mir daher zu kommen weil die phosphorichte Säure, beim Uebergange in den Zustand der Phosphorsäure, nur wenig verdichtet wird: denn hieraus folgt, daß die durch die Grundlage bewirkte Sättigung in den phosphorichtsauren Verbindungen, der Aufnahme von mehr Oxygen, das Hinderniß einer starken Cohäsionskraft entgegensetzt; da hingegen eine schwache Cohäsionskraft die fortschreitende Oxydation erleichtern würde. Ohne die Sättigung der Verwandtschaft durch eine Grund-

lage

lage aber würde sich die phosphorichte Säure wirklich in Phosphorsäure umändern.

301. Es hängen also die unterscheidenden Eigenschaften der Phosphorsäure und Schwefelsäure, so wie auch größtentheils des Phosphor- und des Schwefel-Hydrogens (295), von der stärkern Einwirkung des Oxygens auf den Phosphor, von der größern Verhältnißmenge des Oxygens, welche dieser fest halten kann, und von der größern daher entspringenden Verdichtung ab. Wenn der Schwefel die vollendete Einwirkung des Oxygens erlitten hat, so gelangt auch seine Verbindung zu einem Grade der Verdichtung, wodurch sie eine gewisse Feuerbeständigkeit erhält; allein vorher richtet sich der Erfolg nach der Stärke der Kräfte, die hier schwächer als bei der Erzeugung der Phosphorsäure sind. Wenn er nur erst eine gewisse Menge Oxygen enthält, so bringt die wechselseitige Einwirkung beider Bestandtheile einen schwächern Erfolg und eine geringere Verdichtung hervor; die schwefelichte Säure behält eine Neigung zur Ausdehnsamkeit, worauf ihre vornehmsten Verschiedenheiten sowohl von der Schwefelsäure, als von der phosphorichten und der Phosphor-Säure beruhen. Die durch eine alkalische Grundlage bewirkte abgeleitete Verwandtschaft giebt den Verbindungen mehr Beständigkeit (I. §. 184. S. 334.), aber ebenfalls kräftiger in den phosphorsauren und phosphorichtsauren, als in den schwefelsauren und schwefelichtsauren Verbindungen.

Zweites Kapitel.

Von der Salpetersäure und ihren Abänderungen.

302. Da die Verbindungen von Stickstoff und Oxygen, woraus die Salpetersäure besteht, durch zwei Substanzen gebildet werden, die fast gleiches specifische Gewicht nebst gleicher Anlage zur Ausdehnsamkeit besitzen, und nicht ganz vorzüglich stark gegenseitig auf einander einwirken; so finden sie in mancherlei Verhältnißmengen statt: hieraus entspringen mehrere ungleiche Verbindungen, welche wieder die Eigenschaft besitzen, sich einander aufzulösen, oder andere zusammengesetzte Verbindungen unter einander einzugehen. Dadurch entsteht eine große Mannigfaltigkeit von Substanzen und von Zustands-Veränderungen, welche die Darstellung der Geschichte der Salpetersäure erschweren; die Nomenclatur, womit man jene verschiedenen Zustände bezeichnet, nimmt nothwendig an der Dunkelheit der Begriffe Theil, und die Schwierigkeit wird noch dadurch vergrössert, daß die Verbindungen der Salpetersäure, ihre Eigenschaften und ihr mannichfaltiger Gebrauch, eine Menge von Versuchen veranlaßt haben, worunter einige mit einander im Widerspruch sind. Ich will mir also gar nicht schmeicheln, bei der Darstellung der Abänderungen dieser Säure und ihrer Eigenschaften, alle Resultate zu erschöpfen, welche bei dem jetzigen Zustande unsrer Kenntnisse, wegen ihres wichtigen Einflusses auf die Hervorbringung und Erklärung der chemischen Erscheinungen, einen gerechten Anspruch auf unsere Aufmerksamkeit machen können.

Priestley hatte zahlreiche Beobachtungen über das Salpetergas angestellt, an dessen Eigenschaften ich zuerst erinnern

will. Man hatte eingesehen, daß die Salpetersäure einen beträchtlichen Antheil Oxygen enthalte: Lavoisier hatte bestimmt, daß man durch Mischung der Oxygenluft und des Salpetergases, dessen Zusammensetzung er nicht erforscht hatte, die Salpetersäure erzeuge: dies brachte ihn auf die Vermuthung, daß das Salpetergas und das Oxygen die beiden Bestandtheile dieser Säure wären; und er hatte ihre Verhältnißmengen auszumitteln gesucht. Allein der berühmte Cavendish lehrte uns die Zusammensetzung der Salpetersäure, und dadurch auch des Salpetergases kennen, indem er diese Säure durch eine lange Einwirkung des elektrischen Funkens auf ein Gemisch von Oxygenluft und Stickgas hervorbrachte: *) seitdem hat man bestimmte Vorstellungen von dieser Säure und den mancherlei Verbindungen ihrer Bestandtheile, obgleich über die Grenzen, wodurch sie von einander getrennt sind, und über die Eigenschaften, wodurch sich jede Art der Zusammensetzung auszeichnet, noch nicht alle Dunkelheit gehoben ist.

Nach Kirwan beträgt das specifische Gewicht des Salpetergases 54, wenn es bei der Oxygenluft 50 beträgt; und nach Davy beträgt es nur 50, wenn es bei der Oxygen-Luft 51 beträgt: hieraus folgt, was für eine Bewandtniß es auch mit dieser kleinen Abweichung haben mag, daß die Oxygen-Luft und das Stickgas nur eine geringe Verdichtung bei ihrem Verbinden erleiden: man kann daraus schließen, daß die Zersetzung des Salpetergases, und sein Uebergang in andere Zustände der Verbindung, unter den gewöhnlichen Umständen kein großes Hinderniß finden kann.

---

*) Philos. Transact. 1785.

Das Salpetergas löst sich, wie Priestley bemerkt hatte, im Wasser auf: auch Cavendish hatte diese Einsaugung beobachtet, und ihren Einfluß auf die eudiometrischen Untersuchungen bestimmt: *) er hatte gefunden, daß sich das Salpetergas bei destillirtem Wasser mehr verminderte, als bei solchem, über welchem es schon gesperrt gewesen war: ferner, daß Wasser, welches eine Woche lang in Berührung mit Oxygenluft sich befunden hatte, weit mehr Salpetergas verschluckte, als dasjenige, welches eben so lange in Berührung mit Stickgas gewesen war: er hatte von diesem Verschlucken die Verringerung hergeleitet, die man beim Schütteln des Salpetergases mit dem reinsten Stickgase beobachtete.

Hieraus ist offenbar, daß die Spur von Säure, welche das Wasser bei einem langen Schütteln mit einer beträchtlichen Menge Salpetergas annimmt, blos von dem Oxygen herrühre, welches sich im gewöhnlichen Wasser aufgelöset befindet, und wovon auch das destillirte Wasser, wie man aus seiner Eigenschaft das phosphorhaltige Stickgas leuchtend zu machen (293) sieht, nicht ganz frey ist, und daß von eben diesem Oxygen die große Verschiedenheit herkomme, welche Cavendish zwischen solchem Wasser, welches sich in Berührung mit Oxygen-Luft, und zwischen solchem, welches mit Stickgas in Berührung gestanden hatte, beobachtet hat: allein das Wasser besitzt nicht die Eigenschaft, das Salpetergas zu zerlegen, wie ich nebst andern Chemikern geglaubt habe; und die beträchtlichen Verschluckungen desselben, welche Priestley erhalten hatte, müssen den von ihm bei dem Versuche angewandten Verhältnißmengen von Wasser und Gas zugeschrieben werden.

*) Philos. Transact. 1783.

Davy, welchem man scharfsinnige Untersuchungen über die Salpetersäure und ihre Abänderungen verdankt, *) sagt, daß 100 Maas reines und abgekochtes Wasser 11,8 Maas Salpetergas verschlucken können; daß es davon keinen Geschmack erhalte, und die blauen Pflanzensäfte nicht roth färbe; daß es weniger Gas verschlucke, wenn es Salze mit erdiger Grundlage enthält, und ebenfalls weniger, wenn Kohlensäure oder ein anderes Gas darin aufgelößt ist, und daß endlich das Salpetergas bei der Temperatur des Siedepunkts nicht mit dem Wasser vereinigt werden könne, woraus man schließen muß, daß die Ausdehnsamkeit dieses Gases durch die Einwirkung des Wassers nur in geringem Grade geschwächt wird, und daß sie nur einer kleinen Verstärkung bedarf, um seine gänzliche Abscheidung zu bewirken.

Das Salpetergas lößt sich leicht und reichlich in der Salpetersäure auf, die dadurch, nach der Verhältnißmenge des Gases und des Wassers, aus Blau in Grün und in Orangegelb übergeht; wenn sie concentrirt ist, so geht sie sogar ins röthliche, so daß sich desto mehr Gas mit der Salpetersäure verbinden kann, je weniger Wasser darin vorhanden ist, und daß man durch Wasser, welches man zu einer röthlichen Salpetersäure gießt, nach Verhältniß seiner Menge, das Salpetergas heraus vertreibt, doch kann es dasselbe nur zum Theil austreiben. Nach Davy enthalten 100 Theile gelbe Säure 2,75 Theile Salpetergas; während der Verbindung wird das specifische Gewicht der Säure geringer und Wärmestoff entbunden. Hieraus folgt erstlich, daß in der Salpetersäure ein Bestreben

*) Researches chem. and philos. etc. — Bibl. Britannique.

liege, sich mit dem Salpetergas zu verbinden, und daß man die Einwirkung des Wassers als hinderlich bei dieser Verbindung ansehen müsse. Zweitens, da die Menge von Salpetergas, die sich verbinden kann, durch die Menge des vorhandenen Wassers beschränkt ist, so muß die Säure, welche durch Verbindung des Salpetergases mit Oxygen-Luft entstehet, einen veränderlichen Antheil von Salpetergas, nach der bei dem Vorgange angewandten Menge Wasser, und ohne Zweifel auch nach der Temperatur enthalten.

Wenn man Säure, worin Salpetergas aufgelößt ist, an die atmosphärische Luft bringt, so verschluckt sie, nach der Beobachtung der holländischen Chemiker *), daraus Oxygen: nachher entwickeln die Alkalien kein Salpetergas daraus, so daß sich dieses in Salpetersäure verändert hat: die salpetrichtsauren Verbindungen scheinen ebenfalls diese Eigenschaft zu besitzen.

Die Alkalien, und selbst alle Substanzen, welche lebhaft auf die Salpetersäure einwirken, vertreiben daraus sogleich das Salpetergas, weil sie nur wenig, und die von ihnen gebildete Verbindung noch weniger, mit demselben verwandt sind: die Wärme wirkt eben so, weil das Salpetergas viel ausdehnsamer ist, als die Salpetersäure, deren auflösende Kraft nicht stark genug ist, um es zurück zu halten.

303. Das Salpetergas wird in der Salpetersäure nicht bloß aufgelößt, sondern man sieht auch aus einigen Versuchen von Priestley, daß die natürliche Spannungskraft

*) Recherches sur quelques propriétées de l'acide nitreux, Journal de van Mons.

der Säure durch seine Verwandtschaft, wenn es in gehöriger Menge vorhanden ist, einen solchen Zuwachs erhält, daß sie dadurch gänzlich in Gas verwandelt werden kann: diese gasförmige Auflösung, welche die röthliche Farbe beibehält, muß man wohl von dem Salpetergas unterscheiden, sie macht das aus, was Priestley Salpeterdampf (Vapeur nitreuse) nannte, und man kann sie auch unmittelbar aus Salpetergas und Oxygen-Luft erhalten, allein man findet in der Zusammensetzung dieses Salpeterdampfs große Ungleichheiten.

Wenn man das Salpetergas mit dem Oxygengas über Quecksilber mischt, so wird die Mischung röthlich und der Umfang beider Gasarten nur wenig vermindert; dies ist der Salpeterdampf: wenn aber die Mischung über Wasser geschieht, so werden die zusammen gehörigen Verhältnißmengen beider Gasarten sogleich verschluckt und bilden Salpetersäure. Man muß hieraus, wie Humboldt angemerkt hat*), den Schluß machen, daß die Einwirkung des Wassers zu der vollständigen Verbindung zwischen Stickstoff und Oxygen, woraus die Salpetersäure besteht, wesentlich nothwendig sey: ohne dasselbe bildet der Salpeterdampf nur eine gasförmige Verbindung, worin die Verhältnisse der Bestandtheile nicht immer gleich sind, sondern in Ansehung des Oxygens verschieden ausfallen.

Wenn man das salpetersaure Kali durch die Schwefelsäure zerlegt, so ist der zuerst entwickelte Dampf röthlich, wie Priestley sehr wohl bemerkt, nachher verschwindet die Far-

*) Annales de Chimie, Tom. XXVIII. Pag. 152.

be, und gegen das Ende des Vorgangs zeigt sie sich wieder: dies kommt daher, weil die Einwirkung der Schwefelsäure auf die alkalische Grundlage und auf das Wasser anfangs einen Theil der Salpetersäure in einen ähnlichen Zustand versetzt, wie das angeführte Gas hat, welches aus einer Mischung von Salpetergas und Oxygen besteht; nachher verflüchtigt die Hitze etwas Wasser, wodurch die Bildung von Salpetersäure veranlaßt wird, die bei der Destillation ohne Farbe übergeht; gegen das Ende aber, wenn das Wasser, welches sich verflüchtigen kann, erschöpft ist, bildet sich wieder Salpeterdampf, und alsdann kommt die rothe Farbe wieder zum Vorschein.*)

Wenn das Salpetergas durch Einwirkung eines Metalls entwickelt wird, so reißt es, besonders wenn diese Einwirkung lebhaft ist, einen gewissen Antheil Salpetersäure aufgelöset mit sich fort, und nimmt ebenfalls eine röthliche Farbe an: wenn es durch Wasser geht, so setzt es darin die Säure ab, die ihrerseits wieder einen Antheil Salpetergas an sich hält:

*) Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das salpetersaure Kali, ist mit einer beträchtlichen innern Erhitzung verbunden. Bei dem ersten Angriff ist diese Wirkung noch schwach, daher verflüchtigt sich weniger Wasser, als die Entstehung der vollkommenen Salpetersäure fodert. Denn aus allem vorher angeführten folgt, daß die Bestandtheile der vollkommenen Salpetersäure für sich nur den rothen Salpeterdampf bilden können, und daß eine gewisse bestimmte Quantität Wasser hinzutreten müsse, um sie zu vollkommener Salpetersäure zu verbinden. Ist also entweder gar kein Wasser, oder, wie im Anfang des gedachten Versuchs, zu wenig verflüchtigtes Wasser da, so muß nothwendig der rothe Dampf zum Vorschein kommen. F.

fängt man es aber ohnmittelbar über Quecksilber auf, so hält es die Salpetersäure fest, und bildet ebenfalls einen Salpeterdampf, so daß es von röthlicher Farbe bleibt: wenn es ein wenig Wasser mit sich hinübergerissen hat, so verliert es seine Farbe bei niedriger Temperatur, und erhält sie vermöge der Hitze wieder: läßt man Wasserdunst zu diesem röthlichen Gas hinzutreten, wie Priestley gethan hat, so wird es farbenlos. Man sieht also 1) daß die Salpetersäure, wenn sie die ausdehnsame Form annimmt, durch Einwirkung des Salpetergases, ihre charakteristischen Eigenschaften in der Verbindung mit demselben verliert, und in Salpeterdampf verwandelt wird: 2) daß sie ebenfalls zu Salpeterdampf wird, wenn man sie vermittelst der Schwefelsäure aus dem salpetersauren Kali entbindet: 3) daß der Salpeterdampf sowohl einen Ueberschuß von Oxygen, als einen Ueberschuß von Salpetergas enthalten kann.

Wenn man ihn im ersten Fall, der bei der Destillation der Salpetersäure eintritt, durch Wasser gehen läßt, so wird daraus Oxygengas, und im zweiten Fall wird daraus Salpetergas frei; in beiden Fällen nimmt die Salpetersäure, vermittelst des Wassers, wieder den tropfbaren Zustand an, und hält Salpetergas gebunden: beim Zusatze von wenig Wasser nimmt der Salpeterdampf die Constitution der Salpetersäure an, ohne sogleich die Gasform zu verlieren; aber es gehört, je nachdem die Temperatur höher ist, eine größere Verhältnißmenge Wasser dazu, um sowohl die Salpetersäure in Gasgestalt zu erhalten, als auch um sie tropfbar zu machen. Wenn die Salpetersäure sich im Zustande eines farbenlosen Gases befindet, so kann man sie durch einen Ueber-

schuß von Salpetergas röthlich machen, wie es die holländischen Chemiker gethan haben.

Aus dem bisherigen lassen sich, wie es mir scheint, die zahlreichen Beobachtungen Priestley's über den Salpeterdampf erklären, den man nicht mit den Verbindungen verwechseln muß, worin die Verhältnißmengen immer gleich bleiben; sondern er ist selbst, eben so wie die von ihm herkommenden Erzeugnisse, nach den Umständen worin er sich jedesmal befindet, veränderlich.

304. Das Salpetergas löset sich leicht, aber nur in geringer Menge, in der Schwefelsäure auf; es ertheilt ihr eine purpurbraune Farbe, und wird ziemlich stark in ihr festgehalten: der Salpeterdampf mit überschüssigem Salpetergas löset sich reichlich in dieser Säure auf, und hat die Eigenthümlichkeit, mit ihr bei einer höhern Temperatur als der Gefrierpunkt des Wassers ist, nach Priestley's Beobachtungen, Krystalle zu bilden.

Das Salpetergas löset sich in geringer Menge in der Salzsäure auf; aber diese Säure verschluckt sehr viel Salpeterdampf, und erhält dadurch, nach Priestley, die Eigenschaften einer vortrefflichen Salpeter-Salzsäure, die auch in der That auf diese Art gebildet werden muß.

Obgleich die Verwandtschaft, wodurch das Salpetergas erzeugt wird, nicht eben sehr kräftig ist, wie man aus der geringen Verdichtung seiner Bestandtheile bei der Verbindung sieht; so widersteht es doch ziemlich stark seiner Zerlegung, ebenso wie die schwefelichte Säure (300), wenn die darauf einwirkende Substanz sich im gasförmigen Zustand befindet, und die Neigung zur Ausdehnsamkeit in beiden

durch die Hitze erhöht wird, oder wenn es eine Substanz ist, deren Festigkeit einer neuen Verbindung entgegen steht. Daher wird das Salpetergas nicht zerlegt, wenn man es mit Hydrogengas zusammen der Einwirkung des elektrischen Funkens aussetzt; allein Davy hat sein Verbrennen bewirkt, indem er den elektrischen Funken durch eine Mischung von Salpetergas, oxydirtem Stickgas und Hydrogengas schlagen ließ: hier wird durch Verbrennung des oxydirten Stickgases das Verbrennen des Salpetergases zugleich hervorgebracht, wie wir gesehen haben, daß man durch eine vermehrte Verhältnißmenge des Oxygens oder des Hydrogens dasjenige von beiden zum Verbrennen bringen kann, das sonst, wegen seiner zu geringen Verhältnißmenge, der Wirkung der Ausdehnsamkeit widerstanden haben würde. (249.)

Wenn man durch eine rothglühende Röhre Salpetergas, selbst mit einem reichlichen Ueberfluß von Hydrogengas hindurch streichen läßt, so erleidet es gar keine Zersetzung: ich habe den Versuch sorgfältig angestellt, und dabei die Hitze so stark angewandt, als eine mit Thon beschlagene Glasröhre sie ertragen kann; dies stimmt daher mit der Unwirksamkeit der Elektricität überein.

Die abgeleitete Verwandtschaft behält also hier ihre Kraft, selbst wenn die Ausdehnung weit grösser geworden ist, als die der Verbindung zugehörige Verdichtung: das Salpetergas wird nicht leicht durch das Hydrogen zerlegt, und dennoch bildet sich, wenn das Hydrogen in hinlänglicher Menge mit dem Oxygen und Stickstoff vorhanden ist, weder Salpetersäure noch Salpetergas. (266.) Allein eine solche Beharrlichkeit der abgeleiteten Verwandtschaft, findet nur bei de-

nen Substanzen statt, deren Bestandtheile an Ausdehnsamkeit gleich sind, und die geringe Zusammenziehung des Oxygens und des Stickstoffs trägt dazu bei, ihre Verbindung gegen die Ausdehnung der Wärme zu behaupten; so daß, vermöge dieses Umstandes, eine sonst — wie die nachfolgenden Thatsachen beweisen — nur schwache abgeleitete Verwandtschaft, der entgegenstrebenden Einwirkung der Wärme weit mehr widersteht, als eine durch kraftvolle Verwandtschaft mehr verdichtete Verbindung: man kann indessen nicht daran zweifeln, daß man bei einer höhern Temperatur die Zersetzung des Salpetergases zu Stande bringen könne, da sie Davy vollbracht hat, indem er ein Gemisch von Hydrogengas, Salpetergas und oxydirtem Stikgas der Einwirkung der Elektricität aussetzte, wo dann die Verbrennung des letzten eine hinlängliche Erhöhung der Temperatur hervorbrachte.

Eben so wenig wird das Salpetergas durch den Schwefel zersetzt: ich habe es ohne Erfolg durch den Dampf von Schwefel, der sich in einer erhitzten Röhre befand, hindurchstreichen lassen, und Davy hat bemerkt, daß der brennende Schwefel darin erlosch. Nach ihm kann der Phosphor in Salpetergas nicht entzündet werden, wird er aber schon brennend hineingebracht, so brennt er darin fast eben so lebhaft als in Oxygengas: dieser Chemiker hat das Salpetergas vermittelst der Kohle zerlegt, indem er diese in den Brennpunkt eines Brennglases brachte; der Phosphor entzündet sich darin auch durch dieses Mittel von selbst.

Bei dem Durchgange des Salpetergases durch eine Röhre mit Stückchen glühender Kohle, habe ich eine eigne Art von entzündbarem Gas entstehen sehen: 100 Maas von diesem

Gase foderten zu ihrem Verbrennen 50 Theile Oxygen-Luft; sie erzeugten damit 65 Theile Kohlensäure, und der Rückstand betrug 0,45.

Dieses Gas hat Aehnlichkeit mit dem oxydirten Kohlen-Hydrogengas, und entsteht unter ähnlichen Umständen, allein es unterscheidet sich von diesem dadurch, daß der Stickstoff in bedeutendem Verhältniß in dieser Verbindung zurückbleibt: ohne auf diesen Stickstoff zu sehen, fodert es eine größere Menge Oxygen zu seinem Verbrennen, und brennt mit einer weissen Flamme, da doch das oxydirte Kohlen-Hydrogengas, selbst wenn es mit Stickstoff vermischt ist, eine blaue Flamme zeigt. Man wird in der Folge vielleicht noch größere Verschiedenheiten zwischen beiden entdecken. Sollte dieses nicht das Gas seyn, welches Chaussier erhielt, als er 3 Theile Salpeter oder oxygenirtes salzsaures Kali mit einem Theile Kohle verpuffen ließ *), und dasjenige welches Cruikshank beim Verpuffen des gewöhnlichen Pulvers erhielt?

Das Eisen zerlegt, selbst ohne Beihülfe der Hitze, das Salpetergas; die holländischen Chemiker haben gefunden, daß es nach einiger Zeit in oxydirtes Stickgas verändert war, und nach einigen Tagen blieb blos Stickgas übrig: wahrscheinlich wird der oxydirte Stickstoff vom Wasser verschluckt seyn, wie sie gezeigt haben, daß dies bei andern Gelegenheiten statt findet, aber aus dem Stickgase sieht man, daß ein Theil des Gases vollständig zerlegt war. Milner hat bemerkt, daß das Salpetergas beim Durchgange durch einen glühenden Flintenlauf, worin sich Eisenfeilstaub befand, zum

*) Journal de l'Ecole Polyt. Cahier. 11. p. 323.

Theil völlig zersetzt und zum Theil in oxydirtes Stickgas verändert wurde; daß sich aber dieses bei einem neuen Durchgange durch die Eisentheile gleichfalls zersetzte, so daß dadurch das Salpetergas gänzlich zu Stickgas gemacht werden konnte *). Aus den bisherigen Beobachtungen läßt sich schon schließen, daß das Salpetergas durch einige Substanzen, oder durch Mitwirkung gewisser Umstände, gänzlich zerlegt werden kann. Ueber die Erzeugnisse dieser Zerlegung hat man sehr ungleiche Angaben: Lavoisier, der diesen Umstand zuerst aufzuklären gesucht hat, schloß aus seinen Versuchen, daß das Salpetergas aus etwas mehr als zweien Gewichtstheilen Oxygen und einem Theil Stickstoff, oder aus beinahe zwei Raumtheilen des ersten und einem des zweiten bestehe: spätere Beobachtungen haben bewiesen, daß der Verhältnißtheil des Oxygens bei dieser Angabe zu groß ist.

Van Marum hat das Salpetergas durch den elektrischen Funken zersetzt, wobei das Oxygen an Metall übergegangen, und der Rückstand, welcher Stickgas war, betrug 0,46 des ursprünglichen Raumes; allein er bemerkt, daß sich dabei ein weiß-gelblicher Staub gebildet hatte, worin ein wenig Säure enthalten seyn mochte, so daß die Verhältnißmenge des Oxygens etwas mehr betragen muß.

Bei Zerlegung des Salpetergases durch eine Mischung von Eisenfeilstaub, Schwefel und eine geringe Menge Wasser, habe ich einen Rückstand von 0,44 erhalten, aber es hat sich ein wenig Ammonium gebildet, wodurch derselbe kleiner geworden ist.

*) Philos. Transact. 1789.

Davy schließt aus den Resultaten, die er durch die Verbrennung der Kohle, durch die Verbrennung des Phosphors, und durch die Entzündung, vermittelst des elektrischen Funkens, aus einer Mischung von oxydirtem Stickgas und Hydrogengas erhalten hatte, daß das Salpetergas aus 44 Gewichtstheilen Stickstoff und 56 Theilen Oxygen bestehe: diese Angabe scheint mir die genaueste Annäherung, zu welcher man bis jetzt gelangt ist.

305. Das Salpetergas wird durch die Auflösung des schwefelsauren Eisens verschluckt, und diese verliert dabei ihre Durchsichtigkeit und nimmt eine schwärzliche Farbe an, wie Priestley zuerst bemerkt hat.

Diese Eigenschaft ist sehr nützlich geworden, um das Salpetergas von andern Gasarten, womit es vermengt seyn kann, zu scheiden. Humboldt hat sich desselben zuerst zu diesem Zwecke bedient, aber er hat aus seinen Versuchen geschlossen, daß in dem durch die gewöhnliche Verfahrungsarten erhaltenen Salpetergase stets ein beträchtlicher Antheil Stickgas enthalten sey, wovon es sich dadurch abschied: diese Menge von Stickgas kann nur von der Unvollkommenheit des Versuchs herrühren, denn ich habe bei Anwendung der gehörigen Vorsicht nur einen Rückstand von $\frac{1}{37}$ erhalten, indem ich zu dem Versuche Salpetergas nahm, welches durch Auflösung des Kupfers bereitet, und folglich dem von Humboldt gebrauchten gleich war.

Davy behauptet, das rothe schwefelsaure Eisen verschlucke das Salpetergas nicht, und bei dem gewöhnlichen schwefelsauren Eisen bewirke nur derjenige Antheil, welcher sich im Zustande des grünen Eisenoxydes befindet, der Mei=

nung von Proust gemäß, die Verschluckung; aber ich habe Salpetergas zu stark oxydirtem schwefelsauren Eisen gebracht, und es dadurch geschwärzt gesehen: indessen bringen die ersten Theile des Salpetergases keinen sichtbaren Erfolg hervor. Die rothe Salpetersäure, in sehr geringer Menge zu der Eisenauflösung gegossen, giebt ihr eben dieselbe Farbe, wie das Salpetergas: die Salpetersäure thut es ebenfalls, aber es ist eine weit grössere Menge von ihr nothwendig, und nach vollbrachter Wirkung entwickelt der Kalk daraus Salpetergas: diese Erscheinung hängt also vom Salpetergase ab, aber man sieht nicht deutlich, von welcher unmittelbaren Ursache sie herrührt.

Nach Davy erleidet das eingeschluckte Gas bei einer niedrigen Temperatur keine Veränderung; allein, ohngeachtet seiner Beobachtungen darüber, scheinen mir Vauquelin und Humboldt hinlänglich bewiesen zu haben, *) daß sich unmittelbar Ammonium bilde, daß folglich Zersetzung des Wassers statt finde, und daß sich zugleich ein Theil des Salpetergases in Salpetersäure umändere: sobald die Auflösung mit Salpetergas geschwängert ist, kann man daraus durch Kalk Ammonium entbinden, und durch ein Alkali wird das Eisen daraus als salpetersaures niedergeschlagen: die Zersetzung hat also begonnen, aber die Wärme muß ihre Fortschritte weiter fördern. In der That treibt man das Salpetergas durch die Wärme aus, wenn man die Auflösung des Eisens nicht durch ein Alkali zersetzt hat; allein man erhält nicht die ganze eingeschluckte Menge, und in dem Erhaltenen findet sich eine Beimi=

*) Annales de Chimie, T. XXVIII.

Beimischung von Stickgas. Vauquelin und Humboldt haben geglaubt, das Stickgas sey in diesem Zustande von der Eisenauflösung verschluckt gewesen, allein diese verschluckt kein Stickgas, sondern dieses rührt offenbar von einer erlittenen Zerlegung des Salpetergases her.

Nach Davy's Beobachtungen, besitzt auch das grüne oder wenig oxydirte salzsaure Eisen die Eigenschaft, das Salpetergas zu verschlucken, und sogar schneller und reichlicher als das grüne schwefelsaure.

306. Wenn das Salpetergas durch die Einwirkung einer sich mit dem Oxygen verbindenden Substanz nicht vollständig zersetzt wird, so geht es in einen andern Zustand der Verbindung über, und nimmt einen eignen Charakter an: es bildet alsdann jenes Gas, welches eine von Priestley's zahlreichen Entdeckungen ausmacht, und welches ich mit den holländischen Chemikern, die es zuerst zerlegt haben, gasförmiges Stickstoff-Oxyd oder oxydirtes Stickgas nenne. *)

Die Lebhaftigkeit, womit dieses Gas die Verbrennung unterhält, hat lange Zeit zu der Meinung veranlaßt, daß es mehr Oxygen enthielte, als das Salpetergas, und hat die Benennung des dephlogistisirten Salpetergases, unter welcher es Priestley bekannt machte, und die man durch oxygenirtes Salpetergas übersetzte, zu rechtfertigen geschienen; allein die Voraussetzung, worauf sich dieser Name gründet, läßt sich nicht mit der Einwirkung der Schwefelverbindungen und der übrigen das Oxygen anziehenden Substanzen vereinigen, wodurch das Salpetergas in diese Gasart umgeändert wird.

---

*) Journal de Physique, Tom. XLIII.

Davy, dem man eine wichtige Arbeit über dieses Gas verdankt, hat es salpetrichtes Oxyd (oxide nitreux) genannt; allein dieser Name unterscheidet es nicht deutlich genug von dem Salpetergase, und ist diesem selbst von Fourcroy gegeben worden, dessen gelehrte Werke so allgemein verbreitet sind und beim Unterricht so häufig zum Grunde gelegt werden: ich sehe keinen Grund ein, warum man den Namen nicht annehmen wollte, welchen die Chemicker, die zuerst die auszeichnenden Verschiedenheiten der Zusammensetzung dieses Gas kennen lehrten, dafür gewählt haben, und der zur Bezeichnung desselben hinlänglich ist.

Das Salpetergas erleidet, wenn es der Einwirkung des Eisens und Wassers, der Schwefel-Alkalien, des schwach oxydirten salzsauren Zinns, des schwefelichtsauren Kali, des Schwefel- und Phosphor-Hydrogens, des Ammoniums und des Kupfers ausgesetzt wird, anfangs eine Verringerung des Umfangs, und beim Aufhören derselben findet man es in oxydirtes Stickgas umgeändert: zugleich hat die Substanz, welche diese Umänderung hervorbringt, Oxygen angenommen; so findet man z. B. das schwefelichtsaure Kali in schwefelsaures verwandelt ꝛc.

Die holländischen Chemiker sagen, daß sich das Salpetergas in oxydirtes Stickgas umändere, wenn man es durch den Dampf des in einer Röhre befindlichen Schwefels streichen läßt; allein ich habe diesen Versuch, wie ich schon bemerkt habe, ohne Erfolg wiederholt: nach Davy bringt die tropfbare schwefelichte Säure keine Umänderung in Salpetergas hervor; ich habe ein entgegengesetztes Resultat erhalten: ein kleiner Umstand ist zuweilen hinreichend, um die Bildung des

oxydirten Stickgas zu veranlassen oder zu verhindern: ausserdem fodert sie eine längere oder kürzere Zeit; so daß man, nach der Art der Versuche, leicht Verschiedenheiten finden kann.

Die holländischen Chemiker behaupten, dieses Gas entstehe blos aus der Zerlegung des Salpetergases durch die Substanzen, die ihm das Oxygen zu entziehen vermögen, und wenn ein Rückstand von Stickgas bleibe, so rühre derselbe blos daher, weil in dem bei dem Versuch angewandten Gase dasselbe beigemischt gewesen, und das gebildete oxydirte Stickgas gänzlich von dem Wasser, womit es sich in Berührung befunden habe, verschluckt worden sey: hierin bin ich mit ihnen nicht gleicher Meinung. In dem erwähnten Versuch (304) behielt das mit Eisenfeilstaub und Schwefel in Berührung gesetzte Salpetergas nur 0,44 seines ursprünglichen Umfangs, und der Rückstand zeigte blos die Eigenschaften des Stickgases: läßt man die Ungleichheit im specifischen Gewicht aus der Acht, so stimmt dies mit den von Davy angegebenen Verhältnißmengen der Bestandtheile des Salpetergases überein: das Salpetergas ist also bei diesem Versuche gänzlich zerlegt worden, und es kann nur über den sehr kleinen Theil, welcher die von mir angeführte Ungleichheit ausmacht, ein Zweifel übrig bleiben; aber wahrscheinlich rührte dieser von ein wenig Ammonium her, welches sich dabei hat bilden können.

Das oxydirte Stickgas unterhält nicht nur das Licht einer Kerze, sondern giebt ihr sogar einen fast ähnlichen Glanz, wie Oxygenluft hervorbringt, ja ein eben erloschener glühender Tocht, entbrennt darin von selbst mit Lebhaftigkeit: Kohle, Phosphor und Schwefel brennen, nach den holländischen Chemikern, in diesem Gas nicht, und die glühende Kohle er=

löscht darin; woraus sie geschlossen hatten, daß dieses Gas nur vermittelst des in den verbrennlichen Substanzen befindlichen Hydrogens brenne, auch hätten sie dadurch erklärt, warum es zum Athmen nicht dienlich sey, wobei der Kohlenstoff mit Oxygen in Verbindung treten muß: allein Davy hat gefunden, daß das Verbrennen der angezündeten Kohle in diesem Gase weit lebhafter als in der athmosphärischen Luft fortdaure; daß der Schwefel, wenn er nur mit blauer Flamme brennt, darin erlosch, daß er aber, wenn er sich im Zustande des lebhaften Verbrennens befindet, darin zu brennen fortfuhr, und eine lebhaft rosenrothe Farbe annahm; daß der angezündete Phosphor rasch darin fortbrannte, so wie auch ein feiner Draht, an dessen Ende sich ein Stückchen angezündeten Korks befand; daß endlich dieses Gas, obgleich es zum Athmen für Thiere, bei denen diese Lebensverrichtung unveränderlich fortdauern muß, wie bei den Vögeln, untauglich ist, doch gewissermaßen beim Menschen das Athmen unterhält, dabei zuweilen merkwürdige Erscheinungen einer höhern Erregung veranlaßt und Kohlensäure erzeugt; so daß man in dieser Rücksicht der Meinung der holländischen Chemiker nicht beitreten kann.

Das oxydirte Stickgas löst sich ziemlich leicht im Wasser auf, wie schon Priestley bemerkt hat, und wird durchs Kochen wieder unverändert aus demselben entbunden; doch wird der Geschmack davon ein klein wenig zuckerartig: es ändert die blauen Pflanzenfarben nicht: es leidet durch Mischung mit dem Oxygengase oder Salpetergase keine Veränderung: die im Wasser aufgelösten Alkalien verschlucken davon nicht mehr als das Wasser selbst; doch hat Davy bemerkt, daß sie sich mit ihm verbinden, wenn man sie im Augenblick seines Entstehens

mit ihm in Berührung hält: zu diesem Behufe mischt er das trockne Kali oder Natron mit der schwefelichtsauren Verbindung, während diese das Salpetergas zersetzt. Diese Verbindung löst sich im Wasser auf, scheint sich im Weingeist nicht aufzulösen, ändert den Geschmack der Alkalien nicht, und das gasförmige Oxyd wird, vermittelst einer Säure, und vermittelst einer Wärme von 400 Grad Fahrenheit ($163\frac{1}{9}$ Grad R.), daraus vertrieben; so daß sich aus diesen Eigenschaften ergiebt, wie schwach die Verbindung ist.

Wenn man dieses Gas durch eine glühende Röhre streichen läßt, so zersetzt es sich, und in der Röhre zeigt sich die Farbe des Salpeterdampfs, der sich auch in der That dabei bildet: nachdem dieser Dampf verschluckt ist, findet man in dem Rückstande beinahe die Eigenschaften der athmosphärischen Luft, so daß man ohne merklichen Irrthum annehmen kann, daß es aus eben denselben Verhältnißmengen bestehe, zugleich wird der Umfang des Gases ein wenig gemindert; doch beträgt die hier gebildete Salpetersäure, nach Davy, nur $\frac{2}{10}$ seines Gewichts.

Die elektrischen Schläge verändern ebenfalls die Natur dieses Gases: sein Umfang wird dadurch, nach den holländischen Chemikern, um den 6ten Theil vermindert: der Rückstand ist ebenfalls der atmosphärischen Luft ähnlich.

Sie haben bemerkt, daß in einer Mischung von Hydrogengas und oxydirtem Stickgase durch Einwirkung der Elektricität eine Detonation entsteht: geschieht dies mit einem Theile Hydrogengas und mit 3 Theilen des andern, so verschwindet alles Hydrogen und der Rückstand besitzt die Eigenschaften einer atmosphärischen Luft. Sie schließen hieraus, daß

300 Theile dieses Gases 50 Theile Oxygen, außer derjenigen Menge derselben enthalten, die der atmosphärischen Luft zukommt; allein weiter haben sie ihre Folgerungen nicht treiben können, weil ihnen das specifische Gewicht des oxydirten Stickgases unbekannt war: sie sehen daher das oxydirte Stickgas als das letzte Glied in der Reihe der Substanzen an, die aus der Zerlegung des Salpetergases entstehen. Sie berufen sich hierbei auf die stärkere Verwandtschaft, welche das Hydrogen, in Vergleichung mit dem Kohlenstoff, gegen das Oxygen zeigt, um daraus die ungleichen Eigenschaften dieses Gases und des Salpetergases zu erklären. Davy hat gezeigt, daß dieser Unterschied bei einer hohen Temperatur wegfalle, und hat die mancherlei Erscheinungen dieses Gases, besonders bei seiner Bildung und seiner Zerlegung, durch vorausgesetzte Ungleichheiten in der gegenseitigen Verwandtschaft seiner Bestandtheile bei verschiedenen Temperaturen erklärt; allein ich gestehe, daß mir diese abwechselnden Verschiedenheiten, die man in der Verwandtschaft zweier Bestandtheile annimmt, bei denen sich fast einerley Anlagen zeigen, und die auf keine Weise von den allgemeinen Eigenschaften ähnlicher Substanzen abgeleitet sind, nur eine sehr unbestimmte Vorstellungsart von den Resultaten der Beobachtung zu seyn scheinen.

Nach den Versuchen dieses geschickten Chemikers, verhält sich das specifische Gewicht des oxydirten Stickgases und des Oxygengases wie 147 zu 100, und er nimmt, nach dieser Bestimmung und nach den Resultaten die er aus seiner Zerlegung durch verschiedene Mittel, vorzüglich aber bei der Zerlegung der Kohle erhalten hat, 63 Gewichtstheile Stickstoff und 37 Oxygen, als dessen Bestandtheile an.

Auch ich habe mich bemüht, das specifische Gewicht dieses Gases zu bestimmen; ich habe vortreffliche Werkzeuge dabei gebraucht, aber Davy's Resultat stimmt nicht mit dem meinigen überein: ich habe sein Verhältniß gegen die Oxygen-Luft nur 123,5 zu 100 gefunden. Indessen wurde ein Theil dieses Gases, etwa der 20ste Theil, in siedendem Wasser verschluckt, und ich nehme bei meiner Bestimmung auf die deshalb nöthige Verbesserung Rücksicht: vielleicht ist dieses Gas in seiner Zusammensetzung nicht immer gleichförmig. Wegen dieser Abweichung kann ich für jetzt Davy's Bestimmungen nicht unbedingt annehmen.

Die von den holländischen Chemikern zur Zerlegung dieses Gases angewandte Methode, indem sie drei Theile desselben mit einem Theil Hydrogengas detoniren ließen, scheint mir die leichteste und sogar die zweckmäßigste um seine Bestandtheile kennen zu lernen, sobald sein specifisches Gewicht ausgemittelt ist; denn der Rückstand kann genau untersucht werden, und ich glaube, mich davon versichert zu haben, daß sich bei diesem Vorgange gar keine Säure bildet, wie Davy behauptet: indem man die Untersuchung vermittelst der Lakmustinktur anstellte, wurde deren Farbe gar nicht, auch nicht einmal auf der Oberfläche, geändert. Man kann dieses Gas durch eine große Verhältnißmenge Hydrogen zerstören *), aber es schien hier bei einem Versuche dieser Art, daß die

*) Im Original steht Oxygen, durch einen Druckfehler. Durch eine hinlängliche Menge von Hydrogen, könnte alles Oxygen, welches das oxydirte Stickgas enthält, zum Verbrennen gebracht werden, bis etwa auf einen kleinen vom Azot geschätzten Theil. F.

Menge Stickstoff alsdann die gänzliche Verbrennung des Oxygens hinderte; so daß hierbei eine größere Ungewißheit bleibt, als wenn man die von den holländischen Chemikern angegebenen Verhältnißmengen nimmt.

307. Nach diesen Bemerkungen ist das oxydirte Stickgas eine Verbindung, worin sich eine geringere Verhältnißmenge Oxygen befindet als im Salpetergase; aber es ist darin stärker verdichtet, weil der Stickstoff viel kräftiger darauf einwirkt.

Aus diesen Umständen lassen sich, wie es mir scheint, die auszeichnenden Eigenthümlichkeiten dieses Gases erklären, welche man auf folgende 2 Haupteigenschaften bringen kann:

1) Da das Oxygen in demselben durch eine kräftigere Verwandtschaft als im Salpetergase gebunden wird, so muß es der Einwirkung solcher Substanzen, die sich mit dem Oxygen zu verbinden streben, stärker widerstehen, so lange nicht Umstände vorhanden sind, welche eine Veränderung in der Constitution des oxydirten Stickgases bewirken können. In der That verbrennt im oxydirten Stickgase weder die Kohle noch der Schwefel, noch selbst der Phosphor, wenn man sie nicht vorher auf eine hohe Temperatur gebracht hat: es unterhält nur mit einiger Schwierigkeit das Athemholen, obgleich das Oxygen in größerer Verhältnißmenge darin vorhanden ist, als in der atmosphärischen Luft: ich habe gefunden, daß die angefeuchtete Mischung von Schwefel und Eisenfeiltheile, die ich lange darauf habe einwirken lassen, und die das Salpetergas gänzlich zerlegt, in diesem gar keine Veränderung hervorbrachte; es ist daher ohnstreitig, daß es seiner Zerlegung bei einer niedrigen Temperatur weit stärker widersteht als das Salpetergas. (304.)

2) Wenn die Hitze darauf einwirkt, so wird es im Gegentheil leichter als das Salpetergas zersetzt, weil die von ihr bewirkte Ausdehnung den beiden Gasarten, woraus es besteht, und die sich darin verdichtet befinden, ihren natürlichen Zustand wieder zu verschaffen sucht, da diese Ausdehnung hingegen das Salpetergas, dessen beide Bestandtheile nicht sehr verdichtet sind, wenig verändert *): deshalb theilen sich in diesem Fall die Bestandtheile des oxydirten Stickgases; ein Theil nimmt wieder den Zustand des Salpetergases an, der andere Theil wird zu Oxygen- und Stickgas, beinahe in denselben Verhältnissen als in der atmosphärischen Luft. Die fortgesetzte Einwirkung der Elektricität bringt hier, wie bei mehrern andern Umständen, eben dieselbe Veränderung hervor. Wenn daher die Hitze, oder die Elektricität, mit einer oxygenirbaren Substanz zugleich auf das oxydirte Stickgas einwirken, so muß es leichter als das Salpetergas sein Oxygen abtreten, und es bringt, wegen der Menge desselben unter gleichem Umfange, und wegen seiner raschen Zerlegung, fast ähnliche Erscheinungen hervor, als das Oxygengas.

308. Der Stickstoff und das Oxygen, zeigen also zwei Sättigungspunkte, auf welchen die Verdichtung stärker ist, als bei den übrigen Graden der Sättigung, wie man dies bei mehrern Verbindungen bemerkt (I. §. 195. S. 354.) Auf dem

*) In der Regel schwächt sonst jede Ausdehnung zusammengesetzter gasförmiger Substanzen den Zusammenhang ihrer Bestandtheile. Wenn dieses bei dem Salpetergas anders ist, so dürfte sich doch schwerlich der Grund davon vollständig in den sichtbaren Bestandtheilen derselben, und im Wärmestoff darlegen lassen. Man vergl. S. 114 ff. F.

einen scheint die wechselseitige Sättigung einen neutralen Zustand hervorzubringen; nemlich bei dem oxydirten Stickgas: auf dem andern ist das Oxygen vorwaltend, und bestimmt die auszeichnenden Eigenschaften der Salpetersäure, aber diese bedarf zu ihrer Bildung der unterstützenden Einwirkung des Wassers.

Zwischen diesen beiden Verbindungen, liegt der Salpeterdampf und das Salpetergas. Bei dem ersten können sehr ungleiche Verhältnißmengen statt finden; aber das Salpetergas hat unveränderliche Verhältnißmengen seiner Bestandtheile. Oder giebt es vielleicht Zwischenzustände zwischen dem oxydirten Stickgase und ihm? Ich neige mich gegen die letztere Meinung hin, obgleich mir das unter verschiedenen Umständen gebildete Salpetergas immer ziemlich gleich in seiner Zusammensetzung geschienen hat; aber mich dünkt, daß es vorzüglich, vermöge der Zerlegungsmittel in seinen Bestandtheilen, Abänderungen erleiden müsse.

Wenn man das reinste Salpetergas, nachdem man es mit schwefelsaurem Eisen geprüft hat, der Einwirkung der Schwefelalkalien aussetzt, so erhält man stets einen Rückstand, der im Wasser unauflöslich, und folglich kein oxydirtes Stickgas ist. Ebendasselbe Salpetergas, wovon ich mit dem schwefelsauren Eisen nur einen Rückstand von $\frac{1}{37}$ erhielt, ließ mit dem Schwefelkali einen von $\frac{1}{20}$: also muß ein Theil des Salpetergases völlig zerlegt werden, während sich ein andrer in oxydirtes Stickgas verwandelt.

Die völlige Zerlegung findet statt, wenn man die angefeuchtete Mischung von Schwefel und Eisenfeilstaub auf das Salpetergas einwirken läßt, und wenn man es einer gehörig

verlängerten Einwirkung der Elektricität und der Berührung mit einem Metall aussetzt; aber kann man unter diesen Umständen annehmen, daß die sämmtlichen Massentheilchen des Salpetergases, eins nach dem andern, ihr ganzes Oxygen abtreten, und plötzlich sich völlig davon trennen? Eben sowohl müßte man sagen, daß jedes hygrometrische Massentheilchen, einer im Zustande der Feuchtigkeit befindlichen hygrometrischen Substanz das sämmtliche von ihm aufgelößt gehaltene Wasser auf einmal abtrete, und von der äussersten Feuchtigkeit zur größten Trockenheit übergehe, oder daß der Wärmestoff in einem Körper, den man erhitzt, jedes Massentheilchen augenblicklich auf die höchste Temperatur bringe.

Die Beobachtung aller chemischen Erscheinungen zeigt es, daß die chemische Wirksamkeit eine fortschreitende ist, bis sich Hindernisse einstellen, zu deren Ueberwindung eine stärkere Anhäufung von ihr nothwendig wird.

Es scheint mir daher wahrscheinlich, daß die Zersetzung des Salpetergases allmählig bis zu dem Zeitpunkte erfolge, wo das oxydirte Stickgas erzeugt wird, wofern die Umstände die Bildung desselben gestatten: hier befindet sich ein Zwischenraum, wodurch das Salpetergas von dem oxydirten Stickgase, welches eine eigne Constitution annimmt, getrennt wird. Wenn die Kraft, wodurch das Salpetergas zerlegt wird, mit gehöriger Stärke wirkt, so kann sich das oxydirte Stickgas nicht bilden: sobald es aber seine Constitution einmal anzunehmen vermocht hat, so behauptet es dieselbe gegen diejenigen Kräfte, wodurch sonst die Zerlegung des Salpetergases hätte fortgesetzt werden können, bis es durch eine Erhöhung der Temperatur aus seinem Vortheil gesetzt wird.

Priestley und die holländischen Chemiker, die den Einfluß des Eisenfeilstaubes und Schwefels auf das Salpetergas beobachtet haben, sind der Meinung, daß sich der Rückstand von Stickgas den sie erhielten, schon in dem von ihm angewandten Salpetergase befunden habe, so daß das erzeugte oxydirte Stickgas von dem Wasser, womit es sich in Berührung befand, völlig hat verschluckt werden müssen: sie unterscheiden folglich gar nicht die Wirkungsart des Schwefels und Eisens und der Schwefelalkalien von einander. Allein ich habe mich, bei dem schon erwähnten Versuch, eines Salpetergases bedient, welches mit der Auflösung des schwefelsauren Eisens keinen bemerkbaren Rückstand ließ, so daß man den Rückstand von 0,44 Stickgas, den ich erhielt, blos seiner Zerlegung zuschreiben muß: was die Bildung des oxydirten Stickgases betrifft, die bei meinem Versuche nicht statt fand, so schreibe ich die Ungleichheit unserer Resultate dem Umstande zu, daß ich nur sehr wenig Wasser dabei anwandte. Wenn man die Mischung von Schwefel und Eisen mit einer gewissen Menge Wasser verbindet, so muß die Dazwischenkunft dieses Wassers ihre Einwirkung auf das Gas schwächen, und sie kann alsdann ähnliche Wirkungen wie die Schwefelalkalien hervorbringen; indessen hat sich immer ein Unterschied in der Menge des Rückstandes gezeigt, die bei dem Eisen und Schwefel viel beträchtlicher ist, wovon man sich überzeugen kann, wenn man die Resultate aller beschriebenen Versuche vergleicht. Die holländischen Chemiker schätzten den Rückstand auf den 4ten Theil von dem ursprünglichen Raumgehalte des Salpetergases.

Diejenigen Substanzen, welche oxydirtes Stickgas erzeugen, zerlegen ebenfalls das Salpetergas zum Theil: daher rührt es, daß man durch sie einen größern Rückstand erhält, als wenn man das Salpetergas vermittelst des schwefelsauren Eisens auflößt.

Außerdem habe ich, vermittelst der Einwirkung des schwefelsauren Eisens, auszumitteln gesucht, was bei dem Anfange der Einwirkung einer Schwefelverbindung auf das Salpetergas vorginge; ich habe es in dem Zeitpunkte genommen, wo es sich etwa um den sechsten Theil seines Raumgehaltes vermindert hatte: beim Schütteln mit Wasser ward es ein wenig vermindert, so daß sich schon oxydirtes Stickgas gebildet hatte; nachher ließ es wenigstens einen doppelt so großen Rückstand, als eben dasselbe Gas vor Einwirkung der Schwefelverbindung gegeben haben würde.

Diese unmittelbare Zerlegung des Salpetergases muß, nach der Stärke aller dabei angewandten Mittel und nach den Umständen wodurch sie befördert wird, mehr oder minder beträchtlich ausfallen.

309. Die Metalle erzeugen, wenn sie die Salpetersäure zerlegen, nach dem eigenthümlichen Grade ihrer Wirksamkeit, und selbst nach Verschiedenheit der mitwirkenden Umstände, entweder Salpetergas oder oxydirtes Stickgas, oder auch ein Gemisch von beiden. Zink und Zinn, die wegen ihrer starken Einwirkung auf das Oxygen das Wasser zersetzen, erzeugen bloß oxydirtes Stickgas, besonders wenn ihre Einwirkung nicht sehr lebhaft, und wenn die Säure mit einer gewissen Menge Wasser verdünnt ist: wenn aber diese Säure concentrirt ist, so enthält das entbundene Gas, vorzüglich

mit dem Zink, einen kleinen Antheil Salpetergas. Die holländischen Chemiker behaupten als eine allgemeine Thatsache, daß diejenigen Metalle, welche das Wasser zerlegen, mit der stark concentrirten Säure Salpetergas bilden, und daß sie dagegen Stickgas erzeugen, wenn die Säure mit einer gewissen Menge Wasser verbunden ist: sie glauben, das Wasser werde alsdann durch das Metall zerlegt, und sein Hydrogen zersetzte das Salpetergas, um mit einem Theile des Oxygens in demselben wieder Wasser zu bilden. Hier werden, einer und eben derselben Ursache, und unter einerlei Umständen, zwei entgegengesetzte Wirkungen, die Bildung und die Zersetzung des Wassers, zugeschrieben: außerdem habe ich mich davon überzeugt, daß sich bei dem höchsten Grade der Concentration der Säure, ebenfalls oxydirtes Stickgas bilde, und wenn sich zugleich ein kleiner Theil Salpetergas entwickelt, so scheint mir dies nur daher zu rühren, daß sich, bei der sehr lebhaften und nothwendig sehr ungleichen Wirksamkeit, ein wenig Salpetergas bildet und entweicht. Diese Lebhaftigkeit der Wirksamkeit, bringt noch einen andern Erfolg hervor: das erhaltene oxydirte Stickgas befindet sich mit einem grössern oder geringern Antheil von Stickgas vermengt, welches daher rührt, weil ein Theil der Salpetersäure völlig zersetzt worden ist. Wenn man also das oxydirte Stickgas vermittelst des Zinks und des Zinns rein erhalten will, so ist es deswegen rathsam, sich einer verdünnten Säure zu bedienen, damit man die Wirksamkeit regelmäßig auf die Erzeugung dieses Gases beschränke, nicht aber damit das zu seiner Zusammensetzung erforderliche Wasser zugegen sey: indessen wird ein Theil des Wassers durch eben dieselbe kräftige Wirksamkeit zer-

setzt, welche das oxydirte Stickgas erzeugt, wie man an dem Ammonium sieht, von welchem seine Bildung stets begleitet ist; allein dies sind zwei gleichzeitige Erzeugnisse.

Das Eisen erzeugt Salpetergas und oxydirtes Stickgas, oder vielmehr eine veränderliche Mischung dieser beiden Gasarten; und die Natur seines Erzeugnisses scheint vorzüglich durch seine Verhältnißmenge und durch den Grad seiner Zerstückelung bestimmt zu werden: die Stärke der Säure hat mir von einem weit geringern Einflusse geschienen, und ich habe nicht bemerkt, was die holländischen Chemiker sagen, daß man blos Salpetergas erhalte, wenn die Säure sehr concentrirt wäre. Ein Mittel, um durch Hülfe des Eisens eine große Menge oxydirtes Stickgas zu erhalten, besteht darin, daß man Feilstaub von diesem Metall in eine salpetersaure Auflösung desselben wirft: es erfolgt bald ein lebhaftes Aufbrausen, es entwickelt sich viel oxydirtes Stickgas, und das Eisen geht in den Zustand eines schwarzen Oxyds über.

Ich weiß nicht, woher die kräftige Einwirkung des Eisens unter diesen Umständen kommt, aber ein Beweis derselben liegt darin, daß zugleich eine beträchtliche Menge Ammonium erzeugt wird.

Die übrigen Metalle, als Wismuth, Kupfer, Bley, Quecksilber, Silber, liefern unter allen Umständen bloßes Salpetergas, und zugleich bemerkt man keine Erzeugung von Ammonium, selbst nicht mit dem Wismuth, ob er gleich ein lebhaftes Aufbrausen erregt. Die vorher angeführten Metalle aber bilden immer eine zuweilen beträchtliche Menge desselben.

310. Man sieht, daß das oxydirte Stickgas entstehen kann 1) aus dem Salpetergase, sobald eine andere Substanz

ihm einen Theil seines Oxygens zu entziehen vermag, und doch nicht kräftig genug darauf einwirkt, um es gänzlich zu zerlegen. 2) durch die unmittelbare Einwirkung eines Metalls auf die Salpetersäure, wenn dasselbe an und für sich Kraft genug besitzt, um die Zerlegung der Säure bis auf den nöthigen Punkt zu bringen: alsdann bildet sich immer Ammonium, welches ebenfalls bei dem hier erfoderlichen Grade der Wirksamkeit erzeugt wird.

Noch giebt es einen andern Weg, das oxydirte Stickgas hervorzubringen, wenn man nemlich salpetersaures Ammonium durch die Hitze zerlegt, wie ich schon vor langer Zeit gezeigt habe,*) und vermittelst dieses Verfahrens, erhält man dasjenige, dessen man sich bei den jetzt vervielfältigten Versuchen über die sonderbaren zuweilen beim Einathmen davon entstehenden Wirkungen bedient. Bei dieser Zerlegung verbindet sich das Hydrogen des Ammoniums mit dem überschüssigen Oxygen der Salpetersäure zu Wasser. Die Entstehung dieses Gases, ist also, nach Verschiedenheit der Umstände, entweder mit einer Wasserzersetzung begleitet, wenn es nemlich durch die Einwirkung der Metalle auf die Salpetersäure gebildet wird; oder es findet dabei eine Wassererzeugung statt, wie in den zuletzt angeführten Versuchen. Eben so erzeugt das Ammonium zuweilen das Salpetergas, und entsteht dagegen unter andern Umständen selbst aus der Zerlegung des Salpetergases**): ein neues Beispiel davon, mit welcher Behutsamkeit man über die Verwandtschaft einer Substanz nach den Erzeugnissen bei

solchen

*) Mémoires de l'Acad. des Sciences, 1785.

**) Séances des Ecoles Normales.

solchen Verfahrungsarten urtheilen muß, wobei die chemische Wirksamkeit durch Umstände, die ihre Erfolge abzuändern vermögen, in einer verwickelten Thätigkeit begriffen ist.

Selbst die Resultate dieser Verfahrungsart, welche von Davy sehr sorgfältig untersucht sind, zeigen nach den Umständen einige Ungleichheit. Wenn die Zerlegung zu schleunig erfolgt, so besteht das erhaltene Gas zum Theil in Salpetergas, eben so wie wir es vorher fanden, wenn die Metalle zu rasch die Salpetersäure zersetzen: am meisten muß man, um das oxydirte Stickgas rein zu erhalten, Aufmerksamkeit auf die Temperatur richten, die zur Zerlegung des salpetersauren Ammoniums nur so eben hinreichend seyn muß.

311. Das Salpetergas fodert, bei der Verbindung mit dem Oxygen zur Erzeugung der Salpetersäure, sehr ungleiche Mengen von Oxygen, nach den jedesmaligen Umständen unter welchen diese Verbindung zu Stande kommt, und nach deren Verschiedenheit die erzeugte Säure mehr oder weniger von dem Zustande der Salpetersäure entfernt ist, oder in grösserer oder geringerer Menge Salpetergas in sich enthält.

Lavoisier, der auf diesen Unterschied nicht achtete, suchte die Verhältnißmengen von Oxygen und Salpetergas zu bestimmen, aus deren Verbindung die Salpetersäure entsteht, und er schloß aus seinen Versuchen, daß das Salpetergas sich in ihr gegen das Oxygen in dem Verhältnisse von 69 zu 40 befinde. Man hat hieraus die Verhältnißmenge des vom Salpetergase eingeschluckten Oxygens, bei den Untersuchungen der Luft mit Fontana's Eudiometer, abgeleitet, und Humboldt hat sich bemüht, die Resultate desselben, auf diesen Punkt zurück zu bringen, indem er von dem Umfange des

Rückstandes einen Antheil von Stickgas abzog, der sich nach seiner Voraussetzung stets mit dem Salpetergas gemischt befinde; aber diese Voraussetzung ist ohne Grund, weil das mit gehöriger Sorgfalt bereitete Salpetergas, fast ohne Rückstand, so wohl von dem schwefelsauren als von dem oxydirten salzsauren Gase verschluckt wird.

Indessen haben Fontana und Ingenhouß bemerkt, daß die Wirkungen des Salpetergases durch sehr vielerlei Umstände erhöht oder vermindert werden können, und Cavendish hat deren mehrere mit der ihm eigenthümlichen Genauigkeit bestimmt (248.): ich will hier das Resultat einiger von mir über diesen Gegenstand angestellten Versuche hinzusetzen.

Man muß, bei der Verbindung der Oxygen-Luft und des Salpetergases, das letzte so zubereitet anwenden, daß es sich nicht mit der atmosphärischen Luft hat vermischen können, um nicht durch die aus dieser Mischung entstandenen Wirkungen irre geleitet zu werden: man muß daher das Kupfer, dessen man sich gewöhnlich hierbei bedient, mit der Säure in ein Fläschgen thun, welches mit der tropfbaren Flüssigkeit gänzlich angefüllt ist.

Wenn man in die Röhre, worin beide Gasarten gemischt werden, das Salpetergas zuerst thut, so ist die Verschluckung beträchtlich stärker. Von 46 Maas Salpetergas, die auf diese Weise mit 15 nach einander hinzugelassenen Maaßen Oxygen-Luft gemischt wurden, blieben nur 2 Maas, und dieser Rückstand, in Volta's Eudiometer mit Hydrogengas untersucht, detonirte, und ließ einen Rückstand der kaum ein Maas betrug. Man sieht zugleich aus diesem Versuch, wie wenig

gegründet die Voraussetzung eines vom Salpetergase gelassenen Rückstandes ist: hier hatte man nicht den 60sten Theil von dem Umfange beider Gasarten, eine so unbedeutende Größe, daß man durchaus keine Resultate darauf bauen kann: das Oxygengas hat überdieß dazu noch eine Kleinigkeit beigetragen, und das Wasser, worin die Operation vorging, hat entweder ganz oder beinahe das Uebrige liefern können. Man muß also annehmen, daß sich das Salpetergas gänzlich mit dem Oxygengas verbinde, wenn beide recht rein sind; aber ihre Verhältnißmengen können nach mancherley Umständen verschieden seyn.

Zwölf Maas Oxygengas, zuerst in eben dasselbe Gefäß gebracht, verschluckte nur 24 Maas Salpetergas, so daß die bei dieser Gelegenheit gebildete Säure weniger Salpetergas enthielt: diese beiden Versuche wurden mit einem Cylinder von beträchtlichem Durchmesser angestellt: 3 Maas Oxygengas in die enge Röhre des Fontana'schen Eudiometers gebracht, verschluckten nur etwa 5 Maas Salpetergas; folglich geben eben dieselben Gasarten sehr verschiedene Erzeugnisse, theils nach der Ordnung worin sie hineingelassen werden, und theils nach der Größe des Gefässes worin man sie mischt; auch die Art wie sie geschüttelt werden, nebst der Temperatur, hat Einfluß auf das Resultat; endlich kann dasselbe auch, nach dem dazu gebrauchten Wasser, verschieden ausfallen, wenn dieses eine kohlensaure Verbindung enthält, deren Kohlensäure, wie Humboldt selbst bemerkt hat, durch ihre Entbindung und durch Verbindung mit dem gasförmigen Theil den Rückstand vergrößern kann.

Wenn man sich, statt der Oxygen-Luft, zu der Mischung,

bestimmter Verhältnißmengen von einer aus Stickgas und Oxygengas bestehenden Luft bedient, so sieht man, daß, nach dem verschiedenen Antheil von beiden, die Menge des Salpetergases ungleich ausfallen müsse, so daß desto mehr von demselben erfoderlich ist, je beträchtlicher die Verhältnißmenge des Stickgases ist, und daß dennoch die Verringerung des Umfangs in Rücksicht auf die Menge des Oxygengases desto kleiner ausfallen werde, weil nemlich das Stickgas einen Theil des Salpetergases und selbst des Oxygengases in Gasgestalt aufgelößt behält, wodurch der Umfang des übrigbleibenden Stickgases vermehrt werden muß. Man sieht daher, wie unzuverlässig die Folgerungen sind, die man aus der Einwirkung des Salpetergases auf die atmosphärische Luft ziehen will, um den in ihr befindlichen Antheil von Oxygen zu bestimmen. (248.)

Die Ungleichheit der Wirkungen des Salpetergases entsteht 1) daraus, daß die gebildete Säure nach den Umständen mehr oder weniger Salpetergas aufgelößt enthält; 2) aus den Gasarten, die sich aus dem Wasser entwickeln; 3) aus der Wirksamkeit, vermöge deren der Rückstand einen Theil Salpetergas und wahrscheinlich auch Oxygengas an sich hält.

Ungeachtet dieser zahlreichen Ursachen von Ungewißheit, hat Davy das Verschlucken des Oxygengases durch Salpetergas doch dazu angewandt, die Zusammensetzung der Salpetersäure zu bestimmen; allein er hat die hervorgebrachte Flüssigkeit untersucht, er hat das von ihr aufgelößte Salpetergas in Anschlag gebracht, und er ist durch eine mühsame Arbeit, wozu seine ganze Genauigkeit und Geduld gehörte, zu der Bestimmung der Verhältnißmengen dieser beiden Sub-

stanzen in verschiedenen Zuständen der Säure gelangt. Man kann die Menge von Oxygen, worauf der Unterschied zwischen dem Salpetergase und der Salpetersäure beruht, leicht bestimmen, wenn man von den bekannten Verhältnißmengen des Oxygengases und Stickgases, woraus das Salpetergas besteht (304), und von der Bildung der Salpetersäure durch die Wirksamkeit der Elektricität, ausgeht. Das Salpetergas enthält 44 Gewichtstheile Stickgas und 56 Oxygen: bei dem zweiten Versuch, vermittelst dessen Cavendish die Salpetersäure durch unmittelbare Verbindung des Stickgases mit dem Oxygengase gebildet hat — an welchen man sich vorzugsweise halten muß, weil er die größte Verhältnißmenge Oxygen giebt, und folglich die Säure hier weniger zu ihrer Zusammensetzung nicht gehöriges Salpetergas enthielt — verhielt sich die Menge des Oxygens und des Stickstoffs (dem Umfang nach) wie 253 zu 100.

Nimmt man aber, anstatt des Umfangs dieser Gasarten, ihre Gewichte, so findet man daß 100 Theile Salpetersäure aus etwa 25 Theilen Stickstoff und 75 Oxygen bestehen.

Die von Cavendish erzeugte Säure, konnte sich, wie er selbst bemerkt, nicht völlig im Zustande der Salpetersäure befinden; sie mußte ein wenig Salpetergas aufgelößt enthalten: allein dieser Unterschied kann, wie Davy zeigt, nur sehr wenig bei Bestimmung der Verhältnißmengen ausmachen.

Man kann daher, dünkt mich, diese Bestimmung zwar nicht als ganz genau, doch aber als eine Annäherung gelten lassen, die für die Erklärung der meisten Phänomene hinreichend ist.

312. Bei starker Erhitzung der salpetersauren Verbindungen, erhalten die Bestandtheile der Säure einen so hohen Grad von Spannung, daß sie sich von der alkalischen Grundlage trennen: sie nehmen bei dieser hohen Temperatur den sämmtlichen einem jeden von ihnen zukommenden Wärmestoff auf; daher scheiden sie sich von einander, oder versetzen sich bloß in jenen Zustand einer Verbindung, welche wir die Auflösung nennen. Einige salpetersaure Verbindungen lassen indessen gleich anfangs eine mehr oder minder beträchtliche Menge von Salpetersäure fahren, wahrscheinlich geschieht dies in Verhältniß mit dem Wasser, welches sie stärker als die übrigen an sich halten, und dessen Einwirkung die Säure, mit welcher es sich verflüchtigt, gegen die Zersetzung schützt (308).

Wenn sich die Salpetersäure auf diese Weise zersetzt, so wird anfangs fast bloßes Oxygengas entwickelt, weil dieses in der Verbindung überwiegend ist, und daher sein Ueberschuß leichter, den auf die Trennung derselben hinwirkenden Kräften nachgeben muß: die salpetersauren Verbindungen verwandeln sich dadurch in salpetrichtsaure. Einige Versuche Priestley's scheinen zu beweisen, daß die letztere das Vermögen besitzen, wieder Oxygen aus der Atmosphäre anzuziehn: man kann muthmaßen, daß der salpetersaure Kalk, durch die Einwirkung des Feuers in salpetrichtsauren verwandelt, seine Phosphorescenz, um deren willen er den Namen des balduinischen Phosphors führt, von dieser Einwirkung auf das Oxygen der Atmosphäre bekomme.

Die salpetrichte Säure, in den so gebildeten sapetrichtsauren Verbindungen, muß nicht mit derjenigen verwechselt werden, die aus der Sättigung der Salpetersäure durch das Sal=

petergas entsteht: bei der letzten behält das Salpetergas einen ungleichen Zustand von Verdichtung; es bleibt eine besondere Substanz, so daß es, vermöge seiner Ausdehnsamkeit, aus der schwachen eingegangenen Verbindung durch alle Substanzen ausgeschieden wird, die sich mit der Salpetersäure kräftiger vereinen: auf diese Weise scheiden die Alkalien es aus, und selbst das Wasser verjagt einen Theil davon, so daß, nach der Menge des Wassers und nach der Temperatur, nur eine gewisse Verhältnißmenge desselben darin zurückbleibt (302): die Ungleichheit der Constitution zwischen diesen beiden Säuren, hängt indeß von einem so geringfügigen Umstande ab, daß sich aus einer salpetrichtsauren Verbiudung, wenn man eine Säure darauf gießt, Salpetergas oder vielmehr ein Salpeterdampf demjenigen ähnlich entwickelt, den man durch Vereinigung der Salpetersäure und des Salpetergases bildet.

Die erste dieser beiden Säuren, *) kann also keine salpetrichtsaure Verbindungen hervorbringen, und das Verhältniß zwischen ihren Bestandtheilen ist nach den Umständen sehr ungleich. Die Benennung der salpetrichten Säure gebührt daher, wie Chenevix sehr richtig bemerkt, nur derjenigen Säure, welche die salpetrichtsauren Verbindungen bildet, und es würde schicklich seyn, die Auflösung des Salpetergases in der Salpetersäure blos durch irgend einen Namen zu bezeichnen, woran man sie unterscheiden könnte, z. B. nach der Farbe; man dürfte also die Salpetersäure blos gelb, mehr oder weniger dunkel, röthlicht u. s. w. nennen.

313. Wenn man die Verwandtschaft des Stickstoffs und des Hydrogens gegen das Oxygen unter einander vergleicht,

*) (Die man gewöhnlich die rauchende, oder rothe nennt).

so entdeckt man leicht die Ursachen von den Ungleichheiten ihrer Verbindungen. Unter allen Verbindungen des Stickstoffs, finden sich die gegenseitigen Eigenschaften am vollständigsten im oxydirten Stickgase gesättigt: dieses Gas lößt sich im Wasser auf, fast ohne demselben irgend eine bemerkbare Eigenschaft mitzutheilen; es ist ohne Geruch; es hat nur einen schwachen zuckerartigen Geschmack; es erleidet, so lange die Temperatur gleich bleibt, weder durch das Salpetergas noch durch das Oxygengas, noch auch durch die Substanzen, die sich kräftig mit dem Oxygen zu verbinden suchen, die geringste Veränderung; es läßt sich in dieser Hinsicht mit dem Wasser vergleichen, dessen beide Bestandtheile ebenfalls durch einander gesättigt sind. Nun sind aber nur 15 Gewichtstheile Hydrogen nöthig, um 100 Theile Wasser hervorzubringen, da man im Gegentheile fast zwei Theile Stickstoff bedarf, um einen Theil Oxygen zu sättigen: hieraus muß man schließen, daß der Stickstoff eine weit geringere Verwandtschaft gegen das Oxygen besitze, als das Hydrogen.

Es folgt hieraus, daß der Stickstoff bei gleichem Grade von Sättigung, eine weit geringere Verdichtung hervorbringen müsse, und in der That gehört das oxydirte Stickgas noch zu den beharrlichen Gasarten. Es ergiebt sich ferner hieraus, daß, neben dieser Verbindung, noch mehrere andere mögliche Verbindungen zwischen dem Stickstoff und Oxygen vorhanden seyn können, da hingegen die starke Verdichtung des Hydrogens bei der Verbindung mit Oxygen nur die einzige Bildung des Wassers gestatten kann *) (207).

---

*) Wo eine schwache Verwandtschaft herrscht, da können leicht mehrere Arten von Verbindungen derselben Bestandtheile entste-

Bei einer grössern Verhältnißmenge des Oxygens, erhält man das Salpetergas, worin die Verdichtung weit unbeträchtlicher ist, und welches leicht einen Theil seines Oxygens abtritt, um in den Zustand des oxydirten Stickgases überzugehn, das der Veränderung stärker widersteht; doch haben wir gesehen, daß eben in der Ungleichheit der Verdichtung die Ursache liegt, warum sich das oxydirte Stickgas weit leichter bei einer erhöhten Temperatur zersetzen läßt, welche seinen Bestandtheilen ihren natürlichen Zustand wieder zu verschaffen sucht, so daß es alsdann mit dem Schwefel, dem Phosphor und der Kohle, die Erscheinungen des Verbrennens giebt; da hingegen das Salpetergas, worin die Bestandtheile wenig verdichtet sind, bei gleichen Umständen leichter seine Constitution behauptet. (307.)

Das Salpetergas kann sich eben deshalb, weil es nur wenig verdichtet ist, leicht und in ungleichen Verhältnißmengen mit dem Oxygen verbinden, aber es bleibt im gasförmi-

---

hen, weil der Einfluß jeder an sich schwachen Nebenkraft wirksam werden kann: die Wirkung einer sehr starken Verwandtschaft aber, kann nicht so leicht durch fremde Kräfte alterirt werden. Es verhält sich mit diesen chemischen Kräften, wie mit den mechanischen. Eine schwache Bewegung kann leicht, eine sehr große schwer gestört, oder verändert werden. Doch kann der Herausgeber nicht umhin, noch die Bemerkung hinzuzufügen, daß die mitwirkenden Kräfte, welche die mancherlei so auffallend verschiedenen Verbindungen zwischen dem Oxygen und Azot bestimmen, wohl schwerlich vollständig in der sichtbaren Körperwelt aufzufinden seyn möchten. Auch der Wärmestoff allein dürfte hierüber wohl keinen vollkommenen Aufschluß geben. Man vergleiche oben S. 115 ff. F.

gen Zustande, und bildet mit ihm den Salpeterdampf: nur vermöge der Einwirkung des Wassers, kann sich der Salpeterdampf in Salpetersäure umändern, indem es eine Absonderung des überflüssigen Theils von Oxygengas oder von Salpetergas veranlasset. *) (303.) Obgleich indessen das Wasser seine Wirksamkeit gegen die bestimmten Verhältnißmengen von Oxygen und Azot äussert, welche die Salpetersäure bilden, so kann doch diese eine ungleiche Verhältnißmenge von Salpetergas auflösen, weil das Oxygen darin bei weitem nicht mit Stickstoff gesättigt ist, und dadurch bildet sich die gelbliche oder röthliche Säure.

Aus dem vorigen folgt, daß derjenige Theil Oxygen, auf welchem die Verschiedenheit zwischen dem oxydirten Stickgase und zwischen der Salpetersäure beruht, die Wirkungen der Säure hervorbringe; da aber das Oxygen nur schwach in derselben gebunden ist, so überläßt sie einen Theil davon leicht an solche Substanzen, die sich mit ihm zu verbinden streben, und geht dann entweder in Salpetergas, wenn die Wirksamkeit einer solchen Substanz nur schwach ist, oder auch in oxydirtes Stickgas über. Anders verhält es sich, wenn die Säure mit einer Grundlage verbunden ist: sie widersteht alsdann ihrer Zersetzung durch die abgeleitete Verwandtschaftskraft der Verbindung, bis diese Kraft entweder durch die Hitze oder durch mitwirkende Verwandtschaften aufgehoben ist. Bei der Wirksamkeit der Salpetersäure, (im abgesonderten Zustande) sucht blos die Verwandtschaft des Stickstoffs nebst der Ver=

---

*) Je nachdem nemlich in den rothen Dampf mehr oder weniger Oxygen vorhanden ist, als die Salpetersäure fodert.

F.

wandtschaft des Wassers, ihre Zusammensetzung zu erhalten, bei einer salpetersauren Verbindung hingegen kommt noch die Stärke der Acidität, *) die von dem Oxygen herrührt, zu diesen Kräften hinzu (I. §. 184 S. 334).

Wenn die Salpetersäure an eine Grundlage gebunden ist, so bringen andere Substanzen, nach ihrer Eigenthümlichkeit, durch ihre Einwirkung auf sie, ungleiche Folgen hervor. Sind es Säuren, deren Einwirkung gegen die Grundlage gerichtet ist, so wirken sie nach dem Maas ihrer verhältnißmäßigen Menge, ihrer Sättigungsfähigkeit, ihrer Feuerbeständigkeit oder Flüchtigkeit: die Salpetersäure scheidet sich aus, wenn die Temperatur sie dazu nöthigt, und behauptet sich, wenn sie Wasser genug behält, in diesem Zustande; wenn nicht, so bildet sie den Salpeterdampf, aus welchem sie, wenn das Wasser zu ihrer Verdichtung mitwirken kann, wieder zum Vorschein kommt. Aeußert aber eine oxydirbare Substanz ihre Wirksamkeit gegen diese Verbindung, so muß die Temperatur ziemlich hoch seyn, damit die Ausdehnung in den Bestandtheilen der Salpetersäure, die von der Grundlage herrührende abgeleitete Kraft schwächen könne; und da alsdann die Wirksamkeit gegen ihre noch sehr verdichteten Bestandtheile gerichtet ist **), so bewirkt sie eine weit vollständigere Zersetzung als in der bloß mit Wasser verbundenen Salpetersäure;

*) Das ist die Kraft, mit welcher jede Säure und Grundlage sich gegenseitig binden. F.

**) Ein dichter oxydirbarer Körper, (z. B. ein brennbarer Körper oder Metall) wirkt dann auf die noch schwach verdichteten Theile der Salpetersäure, also concentriren sich die Kräfte im Raum. F.

indessen ist der Erfolg nach der jedesmaligen Ursache verschieden. Ein Theil Schwefel mit 4 Theilen salpetersaurem Kali, entwickelt aus diesem viel Salpetergas *). Das Arsenikoxyd wirkt auf gleiche Weise, und wahrscheinlich würde der Phosphor, in geringer Menge, eben denselben Erfolg hervorbringen: die Kohle, in zu großer Verhältnißmenge, erzeugt eine Art von entzündbarem Gas (304.).

Man könnte nach der Verschiedenheit der Substanzen und ihrer Verhältnißmengen sehr veränderliche Resultate erhalten: zuweilen entbindet die Erhöhung der Temperatur einen Theil Oxygen selbst, ohne daß es in eine Verbindung tritt; es hat bloß den ausdehnsamen Zustand wieder angenommen, und man findet es dem übrigen entbundenen Gas beigemischt.

314. Alle Verbindungen des Stickstoffs mit dem Oxygen behalten das meiste von dem im Oxygen enthaltenen Wärmestoff an sich, so daß sehr wenig Wärmestoff frey wird, wenn man die Säure durch Vereinigung des Oxygens und des Salpetergases wieder zusammensetzt, wie dieses Laplace und Lavoisier in dem Calorimeter befunden haben. Daß auch das Salpetergas vielen Wärmestoff enthalte, erhellet aus den Erscheinungen, welche die salpetersauren Verbindungen darbieten: denn eine aufmerksame Betrachtung derselben lehrt, daß das Oxygen, bei dem Uebergang in die Zusammensetzung der Säure, nur wenig von dem Wärmestoff verliere, der ihm in den abgesonderten luftförmigen Zustand zukommt, und den es wieder annimmt, wenn es sich durch die bloße Einwirkung der Wärme aus den salpetersauren Verbindungen entwickelt.

*) Mémoires de l'Acad. 1781.

Das Verpuffen der salpetersauren Verbindungen rührt von der Ausdehnung her, welche hervorgebracht wird durch den Unterschied in der Menge des Wärmestoffs, welchen das Oxygen gebunden enthält, je nachdem es entweder mit einer zur Verpuffung erfoderlichen Grundlage, oder bloß mit Stickstoff verbunden ist *). Daraus erklären sich die Wirkungen des Schießpulvers und der Grund seiner Zusammensetzung. Es muß ein wenig Schwefel enthalten, weil diese Substanz, vermöge ihrer größern Flüchtigkeit und ihrer leichtern Brennbarkeit, die Entzündung der Kohle erleichtern muß; wäre aber auch die dadurch frei gewordene Hitze weit

*) Les effets de la détonation des nitrates sont dûs à l'expansion produite par le calorique, qui fait la différence de l'oxigène combiné aux bases qui la produisent, et du même oxigène combiné avec l'azote. Wofern sich nicht etwa ein Fehler in die Worte des Originals eingeschlichen hat, so glaube ich, daß die obige etwas freie Uebersetzung den Sinn derselben richtig darstelle. Dieser Sinn könnte aber, den Worten nach, kein anderer sein, als daß das Oxygen der Salpetersäure, wenn sie in Verbindung ist mit einer zum Verpuffen dienlichen Grundlage, mehr Wärmestoff gebunden enthalte, als eben das Oxygen in der freien Salpetersäure, wo es bloß mit Azot verbunden ist. Aber ich muß bekennen, daß mir weder die Gründe, noch die Richtigkeit dieser Behauptung deutlich seyn würden. Im Gegentheil möchte man vielleicht eher Grund haben zu behaupten, daß die Salpetersäure in Verbindung mit einer alkalischen Grundlage weniger gebundenen Wärmestoff, als im freien Zustande enthalten müsse, da, bei unmittelbarer Verbindung eines möglichst wasserfreien Alkali mit der wasserfreisten Säure, ehe Wärme als Kälte entstehen möchte. Die zu erklärende Sache, die Wirkung des Verpuffens, hat übrigens, wie ich glaube, keine Schwierigkeit, wenn man bedenkt, 1) daß die ausdehnsamen

stärker, so würde doch die Verbindung des Schwefels nur eine schwefelsaure Verbindung erzeugen, also eine feuerbeständige oder weit weniger zur Ausdehnsamkeit geneigte Substanz als die Kohlensäure. Es ist also nur eine geringe Verhältnißmenge Schwefel erfoderlich, um den ersten Erfolg hervorzubringen, oder die Temperatur zu erhöhen: die Heftigkeit der Ausdehnung muß vorzüglich von der Erzeugung der Kohlensäure und des Stickgases nach dem Verhältniß ihrer respectiven Menge herrühren.

Mehrere Physiker haben dem in ausdehnsamen Dunst verwandelten Wasser alle von der Ausdehnung herrührenden

---

Produkte der Verpuffung, Azotluft und kohlensaure Luft, in dem Augenblick ihres Freiwerdens, keinen größern Raum einnehmen, als den Raum der festen Massen, aus denen sie sich entbinden, daß sie sich folglich in diesem Augenblick im Zustand einer ungeheuern Zusammenpressung befinden; 2) daß die salpetersauren Salze ohne Vergleich mehr gebundenen Wärmestoff enthalten müssen, als die Produkte ihrer Verpuffung, Azotluft und kohlensaure Luft, da bei der Verpuffung eine so ungemeine Menge Wärme frei wird, und daß folglich die eben genannten Produkte im Augenblick ihres Entstehens eine ungeheure Expansivkraft haben müssen, weil sie außer jener Zusammenpressung auch noch bis zum Weißglühen erhitzt sind. Sehr richtig behauptet übrigens Berthollet im folgenden, daß das Krystallisationswasser der Salze nichts, oder wenig, zur Heftigkeit der Verpuffung beitrage: denn da bekanntlich das Wasser, bei dem Uebergang aus dem festen in den ausdehnsamen Zustand, eine sehr große Menge Wärme bindet, so ist klar, daß es, im Verhältniß seiner Menge, sogar die Wirkung schwächen müsse; und vielleicht ist es bloß eine Folge von der verschiedenen Menge des Krystallisationswassers in den salpetersauren Salzen, daß sie nicht alle mit gleicher Heftigkeit verpuffen. F.

Wirkungen des Pulvers zugeschrieben, die, wie Rumford gezeigt hat, weit beträchtlicher sind als Robin geglaubt hatte; allein man kann sich, wie Laplace bemerkt, durch eine leichte Rechnung davon überzeugen, daß die durch das Verpuffen des Salpeters erzeugte Wärme zur Erklärung der Wirkungen des Pulvers, vermöge der Ausdehnung die sie bei der Verflüchtigung des Wassers hervorbringen kann, bei weitem nicht hinreicht, man mag auch noch eine so große Menge desselben annehmen. Sie rühren vorzüglich von der Expansivkraft der freigewordenen Kohlensäure oder vielmehr des in ihre Zusammensetzung eingegangenen Oxygens, und zugleich von der Spannung des Stickgases und von der Verstärkung derselben durch die entbundene Wärme her: die Menge des vorhandenen oder selbst erst gebildeten Wassers kann nur zu einem sehr geringen Theil dazu beitragen.

Die Kohlensäure, wodurch das Verpuffen veranlaßt wird, ist bei dieser Erscheinung außer aller Verbindung, und befindet sich im gasförmigen Zustande, weil die Temperatur zu hoch ist, als daß sie mit dem Kali zusammentreten könnte. Hieraus erklärt sich eine Beobachtung Rumford's: da er in einem verschlossenen Gefäß eine kleine Menge Pulver hatte verpuffen lassen, und das Gefäß nach dem Erkalten öffnete, so zeigte sich nur ein geringes Zischen, welches auf wenig Gas deutete; dies leitete ihn darauf, die Verpuffung von einer andern Ursache, als von der Erzeugung des Gases abzuleiten, allein die Kohlensäure hatte sich während des Erkaltens mit dem Kali verbunden. Ich erkläre hieraus auch eine andere Beobachtung Cruikshank's *). Da er

*) Biblioth. Britann. Tom. XVI. pag. 72.

die Materie untersuchte, die nach dem Verpuffen des Pulvers übrig bleibt, fand er in ihr eine Zusammensetzung aus Kali mit einer geringen Menge Kohlensäure; aus schwefelsaurem Kali mit einer sehr geringen Verhältnißmenge von Schwefelkali und aus nicht verzehrter Kohle: die erzeugte Kohlensäure hatte sich nur in geringer Menge mit dieser Materie verbunden.

Drittes Kapitel.

Von der oxydirten und überoxydirten Salzsäure.

---

315. Die oxydirte Salzsäure aus zwei flüchtigen, aber in verschiedenen Graden ausdehnsamen Bestandtheilen zusammengesetzt, verdankt ihr Daseyn nur der Wirksamkeit einer schwachen Verwandtschaft, obgleich jeder der beiden Bestandtheile, woraus sie besteht, die Eigenschaft besitzt, mit einer großen Anzahl anderer Substanzen in innige Verbindung zu treten.

Die Salzsäure äußert gegen das Oxygen eine zu geringe Wirksamkeit, um die Kraft der ihm in der Gasform zukommenden Ausdehnsamkeit aufwiegen zu können, und sie läßt sich nur durch die gemeinschaftliche Wirkung solcher Kräfte erzeugen, welche die Salzsäure, und zu gleicher Zeit das in einigen Substanzen verdichtete Oxygen, in den ausdehnsamen Zustand zu versetzen suchen.

Der ausdehnsame Zustand, worin sich die Bestandtheile dieser Säure befinden, und der geringe Grad ihrer Vereini-

gung

gung machen sie daher zur Bildung beharrlicher Verbindungen wenig geneigt, und die meisten Substanzen, die eine vorzügliche Neigung besitzen, sich entweder mit der Salzsäure, oder mit dem Oxygen, oder auch mit beiden zu verbinden, zerlegen dieselbe, und vereinigen sich entweder mit einem ihrer beiden Bestandtheile, oder mit beiden, und verändern dabei durch die Verdichtung ihren Zustand. Dies geschieht bei den meisten oxydirbaren Substanzen, welche das Oxygen an sich ziehen, zuweilen ohne auf die Salzsäure einzuwirken, zuweilen auch, indem sie sich erst mit dem Oxygen und nachher mit der Salzsäure verbinden *): wenn sich aber eine Substanz mit beiden Bestandtheilen, ohne sie zu trennen, vereinigt, so kann die oxydirte Salzsäure plötzlich in einen ganz andern Zustand übergehen, oder auch sich stufenweise verändern, nach der jedesmaligen Stärke der Kraft, wodurch die Veränderung bewirkt wird. Endlich behält das Oxygen in der oxydirten Salzsäure von dem für das Oxygengas gehörigen Wärmestoff wenigstens eben so viel als in der Salpetersäure. Diese Betrachtungen müssen uns bei der Erklärung aller Erscheinungen leiten, die von der Einwirkung der oxydirten Salzsäure herrühren, und unter welchen man diejenigen, die bei der Verbindung einer Grundlage mit dieser Säure vorkommen, von denen unterscheiden muß, die aus ihrer Zerlegung und aus der Verbindung ihrer Bestandtheile entstehen.

Die oxydirte Salzsäure zeigt bei diesen beiden Arten von Wirkungen viele Aehnlichkeiten mit dem Salpetergas, aber

*) Mémoires de l'Acad. des Sciences, 1785.

man kann den Grund von der Ungleichheit beider Substanzen in der Art ihrer Zusammensetzung entdecken. Das Salpetergas, aus zwei sehr ausdehnsamen Bestandtheilen gebildet, behält eine ansehnliche Ausdehnsamkeit bei, löẞt sich nur in geringer Verhältnißmenge im Wasser auf, und zeigt bei den Verhältnißmengen der ihm eigenthümlichen Bestandtheile keine bemerkbare Eigenschaft einer Säure: die oxydirte Salzsäure, deren einer Bestandtheil weit weniger zur Ausdehnsamkeit geneigt ist als der andere, löset sich leichter in Wasser auf; indessen hat sie gegen diese Flüssigkeit nur eine geringe Verwandtschaft, denn sie trennt sich durch die Kälte größtentheils davon, und nimmt alsdann den festen und krystallinischen Zustand an, so daß diese Vereinigung mehr durch die geringe Neigung zur Ausdehnsamkeit, als durch die Stärke der Einwirkung des Wassers erfolgt: da ferner der eine Bestandtheil der oxydirten Salzsäure von Natur sauer ist, und der andere die Substanzen mit denen er sich verbindet zu Säuren macht, wenn er nicht in zu hohem Maaße gesättigt wird, so wirkt sie ungleich lebhafter auf die Alkalien als das Salpetergas, aber diese verdichten sie mehr oder weniger und ändern ihre chemische Wirksamkeit ab, so daß der Erfolg, nach dem jedesmaligen Zustande der Verdichtung, ungleich wird: durch dieses leichte Schwanken in der Kraft der Säure werden die Wirkungen der oxydirten Salzsäure weit unbeständiger und weit schwieriger zu bestimmen, als die Wirkungen solcher Säuren, deren Zustand mehr unveränderlich ist.

Die Alkalien können sich also mit der oxydirten Salzsäure verbinden, wobei sie ihr den lebhaften Geruch beneh-

men und ihre Farbe zerstören; aber sie bildet mit ihnen eine eigene Art von Verbindungen, wobei sie selbst diejenige Veränderung erleidet, wodurch sie überoxydirt wird.

Man muß also die oxydirten salzsauren Verbindungen von den überoxydirten unterscheiden. Chenevix, der vor kurzem sehr wichtige Beobachtungen darüber bekannt gemacht hat, die ich benutzen aber über die ich auch mir einige Bemerkungen erlauben werde *), nennt diese letzten Verbindungen hyperoxydirte, ein Name der den Vortheil hat, daß er nur aus einer einzigen Sprache entlehnt ist **).

*) Philos. Transact. 1802.

**) Da sich ein großer Theil von dem Inhalt dieses Kapitels auf die verschiedene Ansicht bezieht, welche Berthollet und Chenevix von den Erscheinungen haben, welche die oxydirte Salzsäure hervorbringt, so ist es nöthig, daß sich der Leser gleich anfänglich diese verschiedenen Ansichten vergegenwärtige.

Nach Chenevix giebt es keine Verbindungen der oxydirten Salzsäure mit einer alkalischen Grundlage, sondern wenn beide Stoffe in einer Flüssigkeit zusammenkommen, so theilt sich die oxydirte Salzsäure sogleich in zwei Theile, von denen der eine größere Theil alles sein Oxygen an den andern abtritt, so daß nach diesem Uebergang des Oxygens zwei Verbindungen mit der alkalischen Grundlage entstehen, nemlich eine gemeine salzsaure und eine überoxydirt-salzsaure. Wer sich von der Ansicht dieses scharfsinnigen Chemikers etwas vollständiger belehren will, findet eine kurze aber lichtvolle Darstellung derselben in Thomson's System der Chemie, Bd. II. pag. 94—112 der deutschen Uebersetzung von Wolff. (Berlin 1805).

Berthollet's Ansicht unterscheidet sich hauptsächlich durch eine genauere Zergliederung dessen, was bei der gegenseitigen Einwirkung der oxydirten Salzsäure und eines Alkali, vom ersten Augenblick an, bis zur vollendeten Wirkung vorgeht. Wenn

Da die oxydirten salzsauren Verbindungen keine bestimmten Sättigungsverhältnisse zeigen, und da die Säure, und besonders das Oxygen in denselben, zu auf einander folgenden und unbestimmten Graden der Verdichtung gelangen,

---

man oxydirt salzsaure Luft durch eine mäßig concentrirte Auflösung von Kali streichen läßt, so nimmt die Flüssigkeit eine viel größere Menge des ersten auf, als bloßes Wasser aufnehmen würde. Die oxydirte Salzsäure wird folglich weit mehr, als durch bloßes Wasser verdichtet. Und diese größere Verdichtung ist die erste Wirkung der alkalischen Grundlage. Im Anfang ist die oxydirte Salzsäure gleichförmig durch die Flüssigkeit verbreitet, und bildet also mit dem Kali wirklich eine, obgleich nur schwache, Verbindung. Ist aber die Verdichtung der oxydirten Salzsäure bis zu einem gewissen Punkt vorgeschritten, so tritt eine neue kräftigere Wirkung beider Stoffe auf einander ein. Ein Theil der Salzsäure läßt allmählig sein Oxygen fahren, und dieses verbindet sich mit dem übrigen Theil der Säure, welcher dadurch in den überoxydirten Zustand versetzt wird. Diese Wirkung beruhet darauf, daß es in der Einwirkung der Salzsäure auf ein Alkali zwei Punkte giebt, wo die Einwirkung am stärksten ist. Der erste ist, wenn sie sich in dem Zustand der gemeinen Salzsäure befindet; der zweite, wenn sie die größte Menge von Oxygen aufgenommen hat, welche sie aufnehmen kann, also im Zustand der überoxydirten Salzsäure, deren Bestandtheile eben deswegen ein beständiges Verhältniß haben. In allen Zwischenstufen ist die Einwirkung schwächer. Daher müssen sich allmählig die beiden Verbindungen bilden, welche der Stufe der stärksten Wirksamkeit zugehören, also salzsaures Kali, und überoxydirt-salzsaures Kali. Doch geht die Veränderung durch alle Zwischenstufen hindurch, und erfolgt also nicht, wie Chenevix will, schnell, sondern langsam und schrittweise, und nach Verschiedenheit der Umstände mit einigen Modificationen; worüber Berthollet's Vortrag das Nähere darlegen wird. F.

so muß man nur die Benennung, wodurch man sie bezeichnet, eben so wenig für genau nehmen, als es die Verbindung selbst ist.

Wegen dieses Schwankens in der Constitution lassen sich auch, in den Verbindungen der oxydirten oder überoxydirten Salzsäure, die Aehnlichkeiten zwischen den Eigenschaften ihrer Verbindungen und ihrer Bestandtheile weniger verfolgen, als in den Verbindungen der übrigen Säuren mit den alkalischen Grundlagen: man muß sich hier darauf beschränken, daß man die Eigenschaften der Verbindungen ausmittelt, um die Wirkungen daraus vorherzusehn und zu erklären; aber bei den allgemeinen Betrachtungen über die Acidität und Alkalität, darf man nur mit Behutsamkeit von ihnen Gebrauch machen.

316. a) Die oxydirte Salzsäure zeigt sich wirksamer nach ihren Bestandtheilen, das heißt, sie wird leichter zersetzt, wenn sie sich in der Gasform befindet, als wenn das sie auflösende Wasser auf sie einwirkt. So unterhält sie in jenem Zustande das Verbrennen entzündeter Körper: sie entzündet sehr fein gepulverte metallische Substanzen und das Ammonium, wie Westrumb und Fourcroy gezeigt haben: auch der geschmolzene Schwefel entzündet sich darin: sie zersetzt das Kohlen = Hydrogengas (282) indem sie ihm entweder einen Theil des Hydrogens entzieht, und dadurch die Kohle niederschlägt, oder indem sie an das verbundene Kohlen = Hydrogen etwas von ihrem Oxygen abtritt, woraus entweder die Bildung der Kohlensäure, oder des oxydirten Kohlen = Hydrogengases entsteht. Sie wirkt anfangs nicht merklich auf das damit vermischte Hydrogengas; allein bei

einer fortgesetzten Einwirkung scheint sie, nach Cruikshank's Versuchen, dasselbe zu zerstören: der elektrische Funken bewirkt in dieser Mischung keine Detonation, und die Wirkungen sind, nach den Verhältnißmengen, eben so ungleich, als wenn man diese Operation mit Oxygen-Luft anstellt, so daß daraus Wasser, Kohlensäure, oder oxydirtes Kohlen-Hydrogengas entsteht. Cruikshank *) hat aus den Erzeugnissen dieser Detonation geschlossen, daß 2 bis 3 Maas oxydirte Salzsäure ein Maas Oxygen, nemlich in Gasgestalt, enthalten. Sie kann den Kohlenstoff aus den oxydirten Kohlen-Hydrogen-Gasarten nicht niederschlagen, aber sie macht die Verbindung des Kohlenstoffs und Hydrogens allmählig vollständiger, und verwandelt sie dadurch in Kohlensäure und Wasser **). Indessen bringt, nach Cruikshank's Bemerkungen, der elektrische Funken in dieser Mischung keine Detonation hervor.

Wenn das oxydirtsalzsaure Gas durch seine Verbindung mit Wasser tropfbar geworden ist, so bringt es nur noch einen Theil der angeführten Wirkungen hervor, indessen oxydirt es noch die Metalle, die es verbrennen konnte: es wirkt auf das ölerzeugende Gas, und verwandelt es in eine Art von Oel. Besonders aber behält es seine kräftige Einwirkung auf diejenigen Substanzen, mit denen es in innige Berührung treten kann: so verändert die oxydirte Salzsäure in diesem Zustande den Schwefel, den sie sonst nicht anzugreifen vermag, dennoch

*) Bibliothéque Britann. Tom. XVIII.

**) Cruikshank, ibid. Guyton, Désormes, et Clément, Annales de Chimie, Messidor an 9.

in Schwefelsäure, wenn er in Verbindung mit einem Alkali tropfbar geworden ist, oder wenn er sich im Zustande des Schwefel-Hydrogens befindet: den Phosphor vermag sie nur durch Beyhülfe des einwirkenden Lichts zu säuern.

Die Oxydirungen vermittelst des Gases, geschehen mit einer Lichterscheinung, die zuweilen sehr lebhaft ist; aber bei der Verbindung eines Stoffs mit der tropfbaren Flüssigkeit, äussert sich blos Wärme. Dies ist eine der sprechendsten Thatsachen für den Satz: daß der bei diesen Verbindungen frei gewordene Wärmestoff, nach den Umständen, sich als Licht zeigen, oder blos Wärme hervorbringen könne (I. §. 126. S. 204.).

Wenn die oxydirte Salzsäure gasförmig oder tropfbar auf eine Verbindung einwirkt, worin Hydrogen enthalten ist, so fängt dieses zuerst an, sich mit dem Oxygen zu verbinden, so daß die Substanz, womit es vereinigt war, frey zurückbleibt, wenn sie auch selbst einer Verbindung mit dem Oxygen fähig ist. Zuweilen wird sie alsdann, durch die nun eingetretene Cohäsionskraft, der Einwirkung der oxydirten Salzsäure entzogen, wenn man diese nicht sogleich in hinreichender Menge nimmt: gießt man z. B. in kleinen Theilen oxydirte Salzsäure zu einem mit Schwefel-Hydrogen, (Hydrogène sulfuré) oder mit Hydrogen-Schwefel, (Sulfure hydrogenè) oder mit einer Schwefel-Hydrogen-Verbindung, (Hydrosulfure) oder mit Phosphor-Hydrogen (Phosphore hydrogéné) geschwängerten Wasser, so schlägt man den Phosphor und Schwefel nieder, und dieser wird wegen seiner Verdichtung nicht weiter angegriffen; dagegen erhält man bei dem umgekehrten Verfahren keinen Niederschlag. Diese Erscheinungen sind denen ähnlich, die man erhält, wenn man diese Gasarten

mit einem geringen Theil Oxygen detoniren läßt, so wie auch denen, die man bei der Verbrennung der zusammengesetzten Hydrogen-Gasarten nach der Menge des dazu angewandten Oxygengases bemerkt. (282).

Zuweilen verbindet sich die oxydirte Salzsäure mit einer Substanz, worin Hydrogen enthalten ist, ohne eine Zersetzung zu bewirken oder zu erleiden, und die wechselseitige Zersetzung erfolgt nur bei langwierigem Einwirken, oder bei einer Veränderung der Temperatur. Auf diese Weise wirkt diese tropfbare Flüssigkeit auf die färbenden Theile der Pflanzen: sie macht sie verschwinden, indem sie mit ihnen eine farbenlose und in den Alkalien auflößliche Verbindung eingeht; allein diese Verbindung nimmt eine andere Natur an, wenn sie lange sich selbst überlassen, oder der Siedehitze ausgesetzt wird; ihr Hydrogen erzeugt Wasser; sie wird gelb; sie verkohlt sich, oder sie nähert sich der Kohle.

316. b) Es ist sehr schwierig, die Einwirkung der oxydirten Salzsäure auf die alkalischen Grundlagen zu erklären, und besonders zu beschreiben, wegen der Mannigfaltigkeit der Verbindungen, welche sie bilden können, nach dem Zustande von Verdichtung worin sie sich befindet, so wie nach dem Grade der Concentration und der Verwandtschaft der alkalischen Grundlage. Wenn die auf sie gerichtete Wirksamkeit des Alkali bis auf einen gewissen Punkt steigt, so verdichtet sich ihr Oxygen in einem einzigen Theil der Salzsäure, und bildet eine Verbindung, deren Verhältnißmengen durch die stärkste wechselseitige Verwandtschaft der Bestandtheile bestimmt sind; (195. 207.) der größte Theil dieser Säure aber, seines Oxygens beraubt, tritt mit der übrigen alkalischen Grundlage in

Verbindung: doch bleibt auch ein großer Theil der oxydirten Salzsäure, ohne seine Natur zu verändern, in der Verbindung zugegen; gewöhnlich wird endlich ein Theil dieser Säure durch die Einwirkung der alkalischen Grundlage zerlegt, und läßt sein Oxygen fahren, welches in Gasform entweicht. Ich will einen Theil der Erscheinungen schildern, die von dieser verwickelten Wirksamkeit herrühren.

So lange die oxydirte Salzsäure keinen höhern Grad von Verdichtung hat, als sie bei ihrer Auflösung im Wasser annehmen kann, vertreibt sie die Kohlensäure aus den kohlensauren Verbindungen nicht: sie löst sogar den kohlensauren Kalk selbst auf, und würde wahrscheinlich auch die Verbindungen der Kohlensäure mit Kalk, Baryt und Strontian auflösen. Sie bildet also hier keine überoxydirte salzsaure Verbindung, denn in diesem Zustande würde sie höchst wahrscheinlich die Kohlensäure austreiben, und der zur Salzsäure gewordene Theil von ihr, würde eben denselben Erfolg hervorbringen. Bei dieser Auflösung verliert sich der Geruch der oxydirten Salzsäure fast gänzlich, und die Flüssigkeit wird ganz farbenlos.

Wenn man kohlensauren Kalk in oxydirter Salzsäure aufgelößt hat, so wird er durch reinen Kalk und durch Kali daraus niedergeschlagen: dies deutet auf eine stärkere Einwirkung der oxydirten Salzsäure gegen die Alkalien, als gegen die kohlensauren Verbindungen, und zeigt eine den Säuren ähnliche Wirksamkeit (259).

Läßt man das oxydirt salzsaure Gas zu einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron treten, so sieht man bald Blasen aus der Flüssigkeit aufsteigen, die von der Kohlensäure

herrühren: alsdann wirkt die oxydirte Salzsäure auf die ihr dargeborenen Theile der Flüssigkeit, sie findet sich sogleich hinlänglich verdichtet, um die Kohlensäure auszutreiben, und es scheint sich augenblicklich ein wenig von einer überoxydirt salzsauren Verbindung zu erzeugen.

Wenn man eben dieselbe Operation mit einer etwas concentrirten Auflösung von (reinem) Kali vornimmt, und wenn sich die oxydirte Salzsäure beträchtlich verdichtet hat, so wird ein Theil dieser Säure durch die verstärkte Einwirkung des Alkali auf die Säure zerlegt, und daraus selbst im Dunkeln Oxygen entbunden: dies beweißt schon, daß sich nicht die ganze oxydirte Salzsäure in Salzsäure und in überoxydirte Säure theilt, sobald das Alkali auf sie einwirkt, obgleich ein Theil davon wirklich diese Veränderung erleiden kann.

Chenevix hat die von mir den Alkalien zugeschriebene Eigenschaft, aus der oxydirten Salzsäure das Oxygengas zu entwickeln, in Zweifel gezogen; er hat geglaubt, ich möchte durch einen in dem von mir angewandten Kali zurückgebliebenen Antheil von Kohlensäure getäuscht worden seyn: dies hat mich vermocht, den Versuch mit aller Sorgfalt, die mir die Meinung eines so geschickten Chemikers auflegte, zu wiederholen, und ich habe bemerkt, daß sich wirklich, und selbst im Dunkeln, viel Oxygengas entwickelt; damit aber dieser Erfolg eintrete, muß in der Verbindung nicht zuviel überschüssiges Alkali vorhanden, und die oxydirte Salzsäure zu einem ziemlich hohen Grade der Verdichtung gelangt seyn.

Diese Entbindung des Oxygengases wird durch die verschiedenen alkalischen Grundlagen bewirkt; indessen habe ich sie beim Kalk nicht wahrgenommen, aber der Baryt zeigt sie besonders.

Es gehen also, wenn die oxydirte Salzsäure von einer Kali-Auflösung aufgenommen ist, verschiedene Veränderungen vor, die nach den Umständen ungleich sind, und daher nur im allgemeinen angezeigt werden können. Ein Theil der oxydirten Salzsäure verändert sich in überoxydirte, indem sich Oxygen darin anhäuft, welches ein verhältnißmäßiger Theil der Salzsäure fahren läßt: und dieser letzte Theil tritt dadurch in den Zustand des salzsauren Kali.

Zu gleicher Zeit verdichtet sich ein Theil der oxydirten Salzsäure, und tritt in eine Verbindung mit Kali, die schwächer als die eben genannte ist, ohne irgend eine weitere, als die von einer grössern Verdichtung herrührende Veränderung zu erleiden: ein gewisser Theil des Kali scheint diese Verbindung zu bestimmen, aber nur nach einer ziemlich langen Zwischenzeit erleidet die oxydirte Salzsäure jene vollständige Veränderung, welche, wie wir bald sehen werden, von dem Uebergange des Oxygens herrührt; bis endlich die Kräfte ins Gleichgewicht treten, und ein Theil der oxydirten Salzsäure der weitern Zerlegung widersteht. *)

317. Das überoxydirt salzsaure Kali zeigt eine Eigenschaft, die man nicht von irgend einer Eigenthümlichkeit seiner Bestandtheile herleiten kann, und die von einem unbekannten Verhältniß zwischen dem Kali und dem Oxygen herrühren muß; vielleicht trägt auch die dieser Verbindung eigenthümliche Form zu diesem Erfolge bey: es ist nemlich unauflöslicher, als die übrigen überoxydirt salzsauren Verbindungen.

---

*) M. s. die obige Anmerkung des Herausgebers. S. 179 ff.
F.

Nach dieser Auseinandersetzung, welche ich von Chenevix in Ansehung des Zeitpunktes ab, wo sich die überoxydirt salzsaure Verbindung bildet. Er behauptet: die überoxydirte Salzsäure entstehe sogleich wenn das Kali in Verbindung tritt, so daß, nach ihm, die oxydirte Salzsäure nicht in ihrem Zustande bleibt sobald sie sich mit dem Kali verbindet, oder wenigstens nur nach einem so geringen Theil, daß er ihm keine bemerkbaren Eigenschaften zuschreibt. Er gründet seine Meinung auf folgenden Versuch: er schlug eine mit oxydirter Salzsäure gesättigte Kaliauflösung durch salpetersaures Silber nieder. Eine gleiche Menge dieser Auflösung ließ er verdampfen, und nachdem er den Rückstand aufgelößt hatte, fällete er denselben eben so. Hiebei erhielt er nun eben so viel salzsaures Silber als vorher. Da nun das salpetersaure Silber durch das überoxydirt salzsaure Kali nicht niedergeschlagen wird, so schließt er hieraus, daß dieses Salz vollständig vor der Verdampfung gebildet war. Das Resultat der Verdampfung kann, nach den sie begleitenden Umständen, verschieden ausfallen; aber ohne Rücksicht auf jede andre Betrachtung beweiset dieser Versuch nicht, daß die oxydirte Salzsäure auf einmal in dem überoxydirten Zustande in die Verbindung eingehe. Denn wenn dies wäre, so könnte die Flüssigkeit, die man, durch den Zutritt der oxydirten Salzsäure zu einer alkalischen Auflösung, bildet, nicht mehr die Farben verändern, noch durch das Licht zersetzt werden, vorzüglich wenn ein Ueberschuß von Alkali vorhanden ist: nun aber behält eine Flüssigkeit dieser Art, worin sich eine hinlängliche Menge von oxydirter Salzsäure befindet, die Eigenschaft die Farben zu zerstören, oder vom Lichte

zersetzt zu werden, weit stärker als die oxydirte Salzsäure selbst, die nur durch das Wasser verdichtet ist, so daß sich dort eine größere Menge in dem Zustande der oxydirten Salzsäure befinden muß, weil sie eine größere Verdichtung angenommen hat.

Ich habe eine Flüssigkeit dieser Art bereitet; ich habe die eine Hälfte davon ins dunkle gestellt, und die andre sogleich der Einwirkung des Lichts ausgestellt; nachdem die erste vierzehn Tage lang in der Dunkelheit geblieben war, wurde sie ebenfalls ins Licht gestellt: die Mengen des aus der ersten und des aus der zweiten Hälfte entbundenen Oxygengases verhielt sich wie 16 zu 7.

Hieraus schließe ich, daß sich zwar ein wenig überoxydirtes salzsaures Kali bei dem Anfange der Operation bilden mag, wenn die Kaliauflösung in gewissem Grade concentrirt ist, daß aber die Säure selbst nur alsdann, wenn sie zu einer großen Verdichtung gelangt ist, ihrem größten Theil nach, aus oxydirter Salzsäure in überoxydirte umgeändert wird, daß diese Umänderung langsam fortschreitet, selbst wenn die Flüssigkeit keine oxydirte Salzsäure weiter aufnimmt, und daß endlich die Verhältnißmengen dieser umgeänderten Säuren nach mancherlei Umständen sehr ungleich ausfallen können.

Die Probe mit dem salpetersauren Silber ist nicht vollkommen sicher, weil sie selbst durch die Einwirkung des Silberoxydes auf die Salzsäure den Uebergang des Oxygens veranlassen kann.

Um zu bestimmen, in welchem Verhältniß das Oxygen in der oxydirten Salzsäure gebunden sey, habe ich ein bestimmtes Maas derselben der Einwirkung des Lichts ausge-

setzt *); ich erhielt hiedurch eine gewisse Menge Oxygengas; hernach schlug ich die in der Flüssigkeit gebliebene Salzsäure nieder, und mittelte deren Menge durch das Gewicht des salzsauren Silbers aus, welches man vermittelst einer Auflösung von einer bekannten Menge dieses Metalls finden kann **). Chenevix behauptet, das salzsaure Silber enthalte mehr Salzsäure als ich ihm zugeschrieben habe: nach seiner Berechnung wären in 100 Gewichtstheilen Salzsäure, 16 Theile Oxygen verbunden gewesen. Wenn man den obigen Versuch wiederholte, und sich dabei von der Zerstörung der sämmtlichen oxydirten Salzsäure versicherte, so würde man, wie es mir scheint, zu einem unverdächtigen Resultate gelangen.

Die von Chenevix vorgezogene Methode, scheint mir hingegen schwer zu vermeidende Unbequemlichkeiten an sich zu haben: er setzte einen Theil oxydirter Salzsäure zu einer alkalischen Auflösung, die er hernach verdampfen ließ, und er beurtheilte die Verhältnißmenge des Oxygens nach der Verhältnißmenge der von ihm erhaltenen überoxydirt salzsauren Verbindung, indem er voraus setzte, daß die sämmtliche oxydirte Salzsäure die Veränderung erlitten habe, vermöge deren sich das salzsaure und das überoxydirt salzsaure Kali bilden; aber ohne Zweifel hat sich während der Verdampfung ein Theil der oxydirten Salzsäure entbunden, und ein andrer

*) Mémoires de l'Acad. 1785.

**) Auf diesem Wege fand Berthollet, daß 100 Theile oxydirte Salzsäure bestehen: aus 89 Salzsäure, und 11 Oxygen; oder daß 100 Theile Salzsäure etwas mehr als 12 Oxygen aufnehmen. F.

Theil hat sich zersetzen müssen, weshalb er auch einige Kubikzoll von einem Gas erhielt, das er für die ausgedehnte Luft der Gefäße angenommen hat. Indessen findet er die Verhältnißmenge des Oxygens 0,19 *), und die überoxydirt salzsaure Verbindung, welche sich bildet, beträgt nach ihm 16 Theile, gegen 84 der salzsauren; nach meinen Versuchen beträgt das überoxydirt salzsaure Kali etwas weniger, und ich glaube daher, daß man, um diese kleinen Abweichungen auszugleichen, neue Beobachtungen abwarten müße.

Die Verhältnißmenge des Oxygens in dem überoxydirt salzsauren Kali ist zuverlässiger bestimmt: nach den von mir bekannt gemachten Versuchen, so wie nach denen von Chenevix, beträgt sie etwa 38 auf 100 Theile des Salzes.

318. Auch das Natron bildet eine überoxydirt salzsaure Verbindung, welche von Dolfuß und Gadolin untersucht ist; da sie aber mit dem salzsauren Natron fast gleich auflöslich ist, so hält es schwer, beide von einander zu scheiden: Chenevix hat sie vermittelst des Alkohols krystallisiren lassen, und die Operation mehreremal wiederholt, weil sich das salzsaure Natron ebenfalls in dieser Flüssigkeit auflößt. Dies überoxydirt salzsaure Natron krystallisirt sich, nach seiner Beobachtung, würfelförmig oder in Rhomboëdern, die vom Würfel wenig abweichen; unter der letztern Form habe ich es beobachtet: mir ist es dadurch gelungen es zu erhalten,

*) Nach Chenevix sind nemlich in der oxydirten Salzsäure, mit 100 Theilen Salzsäure, 19 Theile Oxygen verbunden. Man vergleiche über alle hier angegebene Zahlen Thomson's Chimie, Th. II. S. 105 ff. der deutschen Uebersetzung.

F.

daß ich die sehr concentrirte Auflösung lange der Luft ausgesetzt ließ. Ich vermuthe, daß sich die beiden Salze bei der Temperatur des Gefrierens von einander abscheiden möchten, indem ihre respective Auflöslichkeit dadurch eine Veränderung erlitte.

Die oxydirte Salzsäure verbindet sich ebenfalls mit den erdigen alkalischen Grundlagen, und verändert sich dabei auf eine ähnliche Art, wie beim Kali und Natron, doch mit besondern Abweichungen bei jeder Art.

Der Kalk äussert eine starke Einwirkung auf die oxydirte Salzsäure, er verdichtet von ihr eine große Menge: diese Verbindung liefert bei der Destillation viele oxydirte Salzsäure, und diese zersetzt sich nur ein wenig gegen das Ende, so daß alsdann ein kleiner Theil Oxygengas übergeht: der nur bis zur Trockne gebrachte Rückstand, zerstört nicht mehr die Pflanzenfarben, aber er versprüht auf glühenden Kohlen weit weniger lebhaft, als eine ähnliche Mischung von oxydirt salzsaurem Kali: wenn er mit Schwefel gemengt wird, so verpufft er nicht durch den bloßen Schlag; wenn man ihn aber in diesem Zustande in einer Retorte im Feuer behandelt, so bläht er sich auf, und es entwickelt sich daraus viel Oxygengas, woraus man sieht, daß sich in der That ein beträchtlicher Theil einer überoxydirt salzsauren Verbindung gebildet hat, ob er gleich, wie gesagt, auf den glühenden Kohlen nur schwach verpufft: ich vermuthe, daß dieser Unterschied zwischen dem überoxydirt salzsauren Kalk, und dem überoxydirt salzsauren Kali und Natron, daher rühre, weil bei jenem mehr Wärmestoff verlohren gegangen ist, und wirklich wird keine merkliche Wärme frei, wenn die oxydirte Salzsäure zum Kali und Natron

tritt

tritt, beim Kalk hingegen zeigt sich eine ziemlich beträchtliche Erhöhung der Temperatur. Da Chenevix den salzsauren und den überoxydirt salzsauren Kalk, weder durch die Krystallisation — weil beides zerfließende Salze sind — noch auch durch den Alkohol von einander scheiden konnte, so hat er bei allen ähnlichen Verbindungen erdiger Grundlagen ein sinnreiches Mittel angewandt: er hat in den tropfbaren Verbindungen phosphorsaures Silber digeriren lassen, wodurch, wie er sich überzeugt hatte, der salzsaure Kalk zerlegt wurde, weil sich einerseits die Phosphorsäure mit dem Kalk, und andern Theils das Silber mit der Salzsäure zu zwei unauflöslichen Verbindungen vereinigte; eben dies mußte bei der Beimengung von oxydirt salzsauren Verbindungen statt finden. Indessen werde ich mir über die Anwendung dieses Verfahrens eine Bemerkung erlauben.

Chenevix hat diese Verbindungen immer als bloße Gemenge von salzsauren und von überoxydirt salzsauren angesehen, und er hat seine Untersuchung mit ihnen angestellt ohne die Wärme auf sie einwirken zu lassen: es befindet sich aber in diesem Zustande ein großer Ueberschuß von wenig verdichteter oxydirter Salzsäure in der Flüssigkeit, wodurch das Resultat sehr ungewiß werden muß.

Man muß bemerken, daß, bei der technischen Anwendung, alles Oxygen, das sich in der überoxydirten salzsauren Verbindung verdichtet hat, unnütz wird, und daß nur die ihren Charakter beibehaltende oxydirte Salzsäure wirksam ist; aber die alkalischen Grundlagen bringen in dieser Rücksicht verschiedene Wirkungen hervor: einige erleichtern mehr als die andern die Umänderung in überoxydirte Salzsäure; sie verdichten

die oxydirte Salzsäure, ohne ihre Natur zu verändern; sie nehmen auch eine ungleiche Menge von Salzsäure an, und versetzen dabei einen Theil Oxygen in den ausdehnsamen Zustand: der Baryt z. B. verschluckt eine sehr große Menge oxydirter Salzsäure, allein da er sehr viel Oxygengas daraus entbindet, so bildet sich mit dieser Grundlage nur eine geringe Verhältnißmenge von einer oxydirt salzsauren Verbindung.

Wenn das Ammonium mit dem oxydirt salzsauren Gas in Berührung tritt, so wird ein Theil zerlegt, und der andere tritt mit der Salzsäure in Verbindung; es entbindet sich Licht, und es erzeugt sich ein Theil Wasser, dessen Bildung man dadurch, wie Fourcroy gezeigt hat, leicht sichtbar machen kann. In der (flüssigen) oxydirten Salzsäure zersetzt sich ebenfalls ein Theil des Ammoniums, sein Stickstoff entbindet sich mit sichtbarem Aufbrausen, und ein andrer Theil wird durch seine Verbindung mit der Salzsäure vor der Zerlegung bewahrt; hiebei entbindet sich blos Wärme anstatt des Lichts.

Van Mons hat, vermittelst einer sehr niedrigen Temperatur, eine Verbindung des Ammoniums mit der oxydirten Salzsäure, oder ein überoxydirt salzsaures Ammonium zu Stande gebracht: die Wiederholung dieses Versuchs ist aber andern Chemikern nicht gelungen.

Chenevix hat diese Verbindung hervorgebracht, indem er eine überoxydirt salzsaure Verbindung mit alkalisch-erdiger Grundlage, vermittelst des kohlensauren Ammoniums, zerlegte; aber er hat sie nicht für sich allein darstellen können, und man kann über den Zustand, worin sich die Substanzen befanden, einigen Zweifel hegen: die überoxydirte Säure hat einen Theil der Grundlage an sich behalten können, um eine

dreitheilige Verbindung zu bilden, vermittelst deren das Ammonium unzerlegt blieb.

319. Das Oxygen scheint in dem überoxydirt salzsauren Kali und Natron nicht nur den sämmtlichen Wärmestoff beizubehalten, den es in der Gasform besaß, sondern man möchte nach einigen Eigenschaften dieser Salze vermuthen, daß es sogar noch eine grössere Menge Wärmestoff enthalte. Aus dem ersten Salz springen bei heftigem Reiben, leuchtende Funken hervor, und es entbindet sich daraus ein wenig Oxygengas; durch die concentrirte Schwefelsäure verpufft es und wirft Lichtfunken: diese Meinung wird vorläufig, bis man sie durch das Calorimeter geprüft haben wird, dadurch unterstützt, daß sich bei der Bildung der überoxydirt salzsauren Verbindungen, wenn man eine große Menge von oxydirt salzsaurem Gas schnell mit dem Kali oder mit dem Natron verbindet, keine bemerkbare entwickelte Wärme zeigt, wie ich schon angeführt habe; und doch tritt der beträchtlichste Theil des Kali mit einem verhältnißmäßigen Theil Salzsäure in Verbindung, und müßte dadurch viele Wärme erzeugen, wenn der Wärmestoff nicht durch die andre Verbindung verschluckt würde.

Dagegen bemerkt man bei der Bildung des überoxydirt salzsauren Kalks eine ziemlich beträchtliche Wärme, woraus zu folgen scheint, daß sich die überoxydirte Salzsäure, in den überoxydirt salzsauren Verbindungen in einem verschiedenen Zustande befinde: in allen aber wird das Oxygen durch eine stärkere Verwandtschaft festgehalten, als in der oxydirten Salzsäure und in den oxydirt salzsauren Verbindungen; denn es ändert die Pflanzenfarben nicht mehr, und wird nicht mehr durch das Licht in die Gasform gebracht; die überoxydirte Säure

schlägt nicht mehr, weder das salpetersaure Silber noch das salpetersaure Bley nieder; die überoxydirt salzsauren Verbindungen treten ihr Oxygen nicht mehr an die metallischen Auflösungen ab, wenn man sie zusammen mischt; indessen äussern diese eine langsame Wirksamkeit, wobei die abgeleitete Verwandtschaft zuletzt zerstört wird.

Die überoxydirte Salzsäure, kann vermöge ihrer Constitution von der Grundlage, welche sie verdichtet hält, weder durch die Wärme noch durch die Einwirkung der übrigen Säuren abgeschieden werden, ohne sich zu zersetzen; doch scheint sich ein Theil jener Säure bei der Einwirkung der Schwefelsäure zu entbinden, wie Fourcroy und Vauquelin bemerken, *) und dieser bringt alsdann bei den leicht verbrennlichen Körpern eine weit stärkere Wirkung hervor, als die oxydirte Salzsäure, so daß sich das Gemenge dieser Substanzen und des überoxydirten salzsauren Kali entzündet, wenn man es in diese Säure wirft.

Wenn die Schwefelsäure concentrirt ist, so entsteht bei ihrer Einwirkung auf das überoxydirte salzsaure Kali ein zuerst von Pelletier beschriebenes starkes Verpuffen: bedient man sich einer hinlänglich verdünnten Schwefelsäure, so daß die Operation bei einer gemäßigten Wärme und ohne Gefahr geschehen kann, so geht bei der Destillation eine gelbe Flüssigkeit über, welche die Pflanzenfarben zerstört, und einen eigenthümlichen der röthlichen Salpetersäure ähnlichen Geruch hat; zugleich entbindet sich eine beträchtliche Menge Oxygengas. Man kann diese Flüssigkeit als eine Zusammensetzung von Salzsäure

*) Mémoires de l'Institut, Tom. II.

und oxydirter Salzsäure betrachten, auch enthält sie, wie Chenevix glaubt, einen Antheil von nicht zerlegter überoxydirter Salzsäure; allein sie hat nichts gleichförmiges in den Verhältnißmengen ihrer Bestandtheile, sondern dieselben verändern sich nach den jedesmaligen Umständen der Operation.

Die Salpetersäure bringt fast eben dieselben Wirkungen hervor; mit der Salzsäure scheint sich die überoxydirte Säure ganz oder größtentheils in oxydirte Salzsäure zu verwandeln.

Bei der Einwirkung der oxydirten Salzsäure auf die Metalle, „erfolgt gar keine Zersetzung des Wassers, gar keine „Entwickelung von Hydrogengas, und daher gar kein Aufbrausen: Zink und Eisen z. B., die sonst das Wasser ohne Beihülfe einer andern Verwandtschaft zerlegen, lösen sich in der „oxydirten Salzsäure ruhig auf, weil sie ihnen das nöthige „Oxygen abtritt, und das Resultat ist ebendasselbe, als wenn „man gewöhnliche Salzsäure angewandt hätte *)".

Man erhält also, vermöge der oxydirten Salzsäure, blos salzsaure, und nicht überoxydirt salzsaure Metalle, welches Chenevix bestätigt hat; und wenn man sie oxydirt nennt, so soll diese Benennung nur eine starke Oxydation des Metalls bezeichnen: aber Chenevix hat auch wahre überoxydirt salzsaure Metalle uns kennen gelehrt; ich werde bei der Abhandlung der Metalle von seinen merkwürdigen Erfahrungen Gebrauch machen.

320. Die Eigenschaften der oxydirten Salzsäure, muß man ableiten von dem Zustand der Verbindung, worin sie sich befindet, von den Eigenschaften des Oxygens, und von

*) Séances des Ecol. Norm. Tom. IV.

dem Einfluß, welche der Wärmestoff auf dieselbe hat. Sie verbindet sich mit den alkalischen Grundlagen, und wird dadurch verdichtet, aber das Oxygen ist nur schwach an dieser Verbindung gebunden, und trennt sich leicht von der Salzsäure, um in andre ihm eigenthümliche Verbindungen einzugehn.

Das Oxygen häuft sich mit einem Theil der Saszsäure in einer durch die stärkste wechselseitige Verdichtung bestimmten Verhältnißmenge; alsdann bildet es die überoxydirt salzsauren Verbindungen: die Alkalien wirken nun kräftiger auf dasselbe ein, es wird in der Verbindung mit ihnen stärker zurück gehalten, und widersteht mehr der Einwirkung andrer Substanzen, wenn nicht etwa die abgeleitete Verwandtschaft aufgehoben wird.

Sobald sich dies, vermöge der Einwirkung einer sehr concentrirten Säure oder der Wärme, ereignet, so zersetzt sich entweder die Säure durch die Ausdehnung, welche ihr mitgetheilt und durch die Entbindung des Wärmestoffs verstärkt wird, oder ihr Oxygen tritt sogleich in Verbindung, und bringt dabei die Wirkungen hervor, wovon ein rasches und lebhaftes Verbrennen begleitet ist.

Auch durch Druck oder Stoß wird die Verbindung des Oxygens mit den entzündbaren Körpern bewirkt, weil sie dadurch in eine innigere Berührung mit ihm gebracht werden; allein man muß, mit Fourcroy und Vauquelin, die Detonation und die Entzündung unterscheiden: damit jene eintrete, muß das entbundene Gas einen Druck leiden, ein Hinderniß gegen seine Ausdehnung finden; ohne dieses Hinderniß hat man eine bloße Entzündung. (Anmerkung XXI.)

Viertes Kapitel.

Von der Salpeter-Salzsäure.

321. Man giebt der Mischung der Salpetersäure und Salzsäure den Namen der Salpeter-Salzsäure, nicht um eine eigenthümliche Substanz, sondern um eine an Wirkungen sehr fruchtbare Eigenschaft zu bezeichnen, welche der Mischung dieser beiden Säuren zukommt, und welche aus den Eigenschaften, die wir schon in der Salpetersäure gefunden haben, zugleich aber aus dem geringen Bestreben folgt, vermöge dessen die Salzsäure sich mit dem Oxygen zu verbinden, und oxydirte Salzsäure zu bilden sucht.

Wenn man Salpetersäure und Salzsäure zusammen mischt, so bemerkt man bald ein Aufbrausen und eine Färbung der Flüssigkeit. Man glaubt, es bilde sich in derselben oxydirte Salzsäure, und man sucht daraus die neuen Eigenschaften der Mischung zu erklären; allein das entweichende Gas ist oxydirte Salzsäure, und es bildet sich vielmehr Salpetergas durch den Austritt des Oxygens aus einem Theile der Salpetersäure, wodurch die Flüssigkeit gefärbt wird: *) es läßt sich daraus vermittelst einer alkalischen Grundlage vertreiben. Man sieht also, daß die Salpetersäure, vermöge ihres starken Bestrebens, sich mit dem Salpetergas zu verbinden, wovon auch die Salzsäure etwas, aber in geringerem Grade besitzt, (304) vorzüglich die Bildung des Salpetergases veranlaßt, während das abgeschiedene Oxygen sich mit einem Theil der Salzsäure verbindet und alsdann entweicht: diese Wirkung hört auf, wenn

*) Mémoires de l'Acad. 1785.

sich die Salpeter-Salzsäure mit Salpetergas gesättigt hat, daher wird der Erfolg, wenn man sich einer schon mit Salpetergas geschwängerten Salpetersäure zu der Mischung bedient, weit schwächer, und es entwickelt sich viel weniger oxydirt salzsaures Gas, dessen Menge sich nach dem hervorgebrachten Salpetergas richtet: auch wird der Salpeterdampf unmittelbar durch die Salzsäure verdichtet, und es bildet sich alsdann keine oxydirte Salzsäure: wenn man farbenlose Salpetersäure nimmt, so rührt also die dunklere Farbe, welche die Salpeter-Salzsäure zeigt, blos von dem Salpetergas her, welches sich erzeugt und verdichtet hat.

Wenn man das Salpetergas mit dem oxydirt salzsauren Gas über Quecksilber oder sehr wenigem Wasser vermischt, so kann das Salpetergas, ohne eine Einwirkung vom Wasser zu erleiden, auf das von der Salzsäure nur schwach gebundene Oxygen einwirken; die oxydirte Salzsäure wird zerstört, und es erscheint der röthliche Salpeterdampf. Geschieht aber die Mischung über eine hinlängliche Menge Wasser, so löst sich der Salpeterdampf eben so wie die Salzsäure in demselben auf; sie bilden nun Salpeter-Salzsäure, ohne daß irgend oxydirt salzsaures Gas entweicht oder erzeugt wird. Man erhält hier also gerade entgegengesetzte Ergebnisse bei der Wechselwirkung verschiedener Substanzen, vermöge eines einzigen, so oft ausser Acht gelassenen Umstands, vermöge einer bloßen Veränderung im Verhältniß des Wassers, welches nach seiner Menge mehr oder weniger kräftig mitwirkt.

Humboldt hat behauptet, daß oxydirt salzsaures Gas, bei der Vermischung mit Salpetergas, aus diesem dasjenige Stickgas abscheide, welches sich nach seiner Meinung im

Verhältnisse von 14 zu 100 in Salpetergas befinde; wenn aber der Versuch mit der gehörigen Sorgfalt angestellt wird, so behält man nicht $\frac{1}{100}$ Rückstand *): dadurch bestätigt es sich, daß das Stickgas nicht als eine isolirte Substanz in dem auf gewöhnliche Weise bereiteten und mit Sorgfalt aufgefangenen Salpetergas vorhanden ist.

322. Die bisherigen Bemerkungen sind hinreichend, um die Einwirkung der Salpeter-Salzsäure auf die Metalle zu erklären, sie mag nun durch die bloße Mischung der Salpetersäure und Salzsäure entstanden seyn, oder es mögen sich in derselben Salze befinden, welche die eine oder die andre Säure enthalten: ein Metall wirkt alsdann auf das Oxygen der Salpetersäure, um sich mit der Salzsäure zu verbinden, ohne daß es nöthig hat, zu seiner Oxydation das Wasser zu zersetzen, oder die oxydirte Salzsäure völlig gebildet vorzufinden.

Nicht die erzeugte oxydirte Salzsäure trägt zu diesen Wirkungen bei, weil sie entweicht; eben so wenig das Salpetergas, es wird gleichfalls durch die Wirksamkeit des Metalls ausgeschieden: sondern vermöge der zusammengesetzten Wirksamkeit des Metalls der Salzsäure und des Oxygens in der Salpetersäure kommt die Auflösung zu Stande, und eben dadurch werden die eigenthümlichen Eigenschaften der Salpeter-Salzsäure hervorgebracht.

Ganz richtig hat man bemerkt, daß man vermittelst der Salpeter-Salzsäure salzsaure Metalle zu Stande bringt; denn da die Verwandtschaft der Salzsäure gegen die Metalle,

*) Annales de Chimie, Tom. XXXIX.

wenn diese sehr oxydirt sind, weit stärker ist, als die Verwandtschaft der Salpetersäure, so muß man eigentlich jener die Hervorbringung der metallischen Verbindung zuschreiben. Indessen möchte ich nicht mit Einigen hieraus schließen, daß man salpeter-salzsaure Verbindungen (nitro-muriates) von der Nomenclatur ganz ausschließen müsse. Die Salpetersäure äußert ebenfalls ihre Einwirkung auf das metallische Salz: sie vermindert seine Neigung zur Krystallisation, auch zeigt sich ihre Kraft in den Erscheinungen, welche die Entstehung der salpetersalzsauren Verbindungen begleiten: zuweilen erzeugt sich Ammonium während ihrer Einwirkung auf das Metall; diese Einwirkung währt lange fort, und bewirkt Veränderungen in der Auflösung; die Benennung der salpeter-salzsauren Verbindungen dient, das eigenthümliche dieser Verbindungen zu bezeichnen *).

Die Salpeter-Salzsäure zeigt eine Art von Wirksamkeit, welche eine besondere Aufmerksamkeit fodert, weil sie

---

*) Es giebt keine krystallisirbare Verbindung beider Säuren mit einem Metalloxyde; aber wenn man eine metallische Auflösung durch die Mischung beider Säuren bewirkt hat, so muß man ohne Zweifel, (so lange man noch nicht die Salpetersäure, durch Wärme ausgetrieben, oder die salzsaure Verbindung durch Krystallisation abgeschieden hat), die Flüssigkeit als eine Verbindung beider Säuren mit dem Metalloxyd, also als eine salpeter-salzsaure Verbindung (nitro-muriate) ansehen, obgleich die Salzsäure durch eine stärkere Affinität an das Metalloxyd gebunden ist, als die Salpetersäure. In diesem letzten Umstand liegt der Grund, warum die Salpetersäure leicht durch Wärme ausgetrieben werden kann; doch trägt auch die Gegenwart des Wassers, welches die an sich größere Flüchtigkeit der Salzsäure sehr vermindert, das ihrige dazu bei. F.

nach den Umständen wesentlich verschieden ist, und weil sie zur Erklärung mehrerer ähnlichen Thatsachen dienen kann, die sich dem beobachtenden Chemiker darbieten.

Die vereinigte Einwirkung beider Säuren, bringt anfangs zwei neue Verbindungen hervor; aber sie gelangt zu einem Punkte der Sättigung: man ändre die Umstände ab, und besonders die Verhältnißmenge des Wassers, so lassen sich die neuen Verbindungen zu ihrem ursprünglichen Zustande zurückbringen.

Eine alkalische Grundlage zu der Salpeter-Salzsäure gethan, die eine dunkle Farbe angenommen hat, verbindet sich bloß mit den beiden Säuren, und macht daß sie das Salpetergas fahren lassen: eine Substanz, die auf das Oxygen heftig einwirkt, zerlegt die Salpetersäure, und diese wirkt dann nur noch vermöge der Verwandtschaften ihrer Bestandtheile; alsdann bleibt die Salzsäure ohne Einfluß: ist aber diese Substanz ein Metall, so äußern die beiden Säuren eine sehr ungleiche Wirksamkeit; die Salzsäure trägt, vermöge einer abgeleiteten Kraft, zur Bildung des Oxyds bey; die Salpetersäure wirkt fast bloß nach ihren Grundverwandtschaften, und vermittelst ihrer Zerstörung bildet sich die neue metallische Verbindung.

Anmerkungen zum Zweiten Abschnitt.

Ein und zwanzigste Anmerkung.

Zu §. 320.

Die Verpuffungen stehen unter einander, und mit der Entzündung der verbrennlichen Körper, in merkwürdigen Beziehungen.

Die leicht zu bewirkenden Verpuffungen erfolgen entweder bei einer Erhöhung der Temperatur, oder durch Zusammendrücken, oder durch Stoß; sie sind die Wirkung einer erzeugten Verbindung; da aber der erfoderliche Druck keine so hohe Wärme erzeugen kann, daß sie derjenigen nahe käme, die man sonst anwenden müßte, um die Verpuffung hervorzubringen, so darf man die hervorgebrachten Wirkungen nicht bloß der Wirksamkeit des Wärmestoffs beimessen: die Annäherung der Theilchen, welche nahe bei dem Punkt sind, wo sie sich mit einander verbinden müssen, erhöht die Wirksamkeit ihrer Verwandtschaft, und begünstigt daher ihre Verbindung: zu gleicher Zeit befördert der Wärmestoff, der vermöge dieser Annäherung zu entweichen veranlaßt wird, die Erzeugung der gasförmigen Substanzen, welche sich bilden können, und tritt zum Theil mit ihnen in Verbindung; der Ueberschuß derselben aber, der aus den Verbindungen entspringt, die sich vermöge dieser zweifachen Wirksamkeit bilden, erhöht die Temperatur, und sucht die gasförmigen Substanzen verhältnißmäßig auszubilden: daher die Wirkungen des Verpuffens. Ich habe (I. §. 177. S. 320.) erklärt, wie die in ein Gas gebrachte Wärme, vermöge des Zusammendrückens, das sie verursacht, dessen Verbindung mit einer andern Gasart zu Stande bringen könne; jetzt aber will ich untersuchen, worin sich die Entzündung von dem Verpuffen oder Detoniren unterscheide,

und durch was für Anlagen und Umstände die eine leichter als die andre erfolge. Diese Anlagen muß man theils in dem Oxygen betrachten, aus welchem gewöhnlich der entbundene Wärmestoff herkommt, und theils in den brennbaren Körpern.

Das Oxygen muß sich im verdichteten Zustande befinden, und zugleich einen großen Theil seines Wärmestoffs an sich behalten haben; in diesem Zustande befindet es sich in den salpetersauren und überoxydirt-salzsauren Verbindungen, in den Oxyden des Goldes, des Silbers, des Quecksilbers und vielleicht des Platins: diese Substanzen sind es also, welche das Oxygen in dem zu Verpuffungen geeigneten Umständen hergeben können.

„Die Oxyde des Goldes, des Silbers und Quecksilbers behaupten, sagt Van Mons *), die erste Stelle unter den verpuffenden Substanzen: selbst das oxydirt salzsaure Kali bringt „seine Wirkung nicht so sicher hervor, als diese Oxyde."

Wenn indessen eine salpetersaure Verbindung ein Oxyd dieser Metalle zur Grundlage hat, so kann sie vermöge des Bestrebens, in dem Oxygen der Salpetersäure mit einer brennbaren Substanz in Verbindung zu treten, und vermöge des gleichmäßig wirkenden Oxygens in dem metallischen Oxyd, zu Verpuffungen sehr geschickt werden: auf diese Art haben Brugnatelli und Van Mons Verpuffungen erhalten, wenn sie diese salpetersauren Verbindungen mit Phosphor oder Schwefel, vorzüglich aber mit Phosphor zusammenpreßten; die übrigen salpetersauren Verbindungen mit metallischer Grundlage zeigten denselben Erfolg, worüber man sich nicht wundern darf, da selbst das salpetersaure Kali diese Eigenschaft besitzt.

Die brennbaren Substanzen sind zum Verpuffen desto geschickter, je stärker ihre Neigung ist, mit dem Oxygen in Verbindung zu treten, und je leichter sie zweitens eine ausdehnsame Verbindung erzeugen. So muß das Hydrogen, da es sich in dem Ammonium sehr verdichtet, und dennoch nur schwach gebunden befindet, vermöge seiner großen Einwirkung auf das Oxygen zur Veranlassung des Verpuffens sehr geneigt seyn, indem es Wasser

*) Annales de Chimie, Tom. XXVII.

erzeugt, welches durch den besonders aus dem Oxygen abgeschiedenen Wärmestoff in den ausdehnsamen Zustand übergeht. Die Kohle muß hierzu weniger tauglich sein, theils weil sie sich nicht so leicht entzündet, theils weil sich bei der Bildung der Kohlensäure weniger Wärmestoff entwickelt. Der Schwefel muß — da er sich leichter entzündet, weit mehr Wärmestoff entwickelt und Schwefelsäure bildet, die bei einer hohen Temperatur ausdehnsam wird — besser als die Kohle zu Verpuffungen dienen, und diese würden noch heftiger sein, wenn nicht die Säure oft durch ihre Grundlage gebunden würde. Der Phosphor endlich muß, da er weit leichter verbrennlich ist, noch viel leichter verpuffen, welches auch Brugnatelli und Van Mons gefunden haben; doch muß man hierbei bemerken, daß die von dem Phosphor gebildeten Verbindungen nur sehr schwierig die Gasform annehmen. Van Mons hat sehr richtig bemerkt, daß ein Theil des Gemisches von Phosphor der Verbrennung entgehen müsse, um durch seine eigne Ausdehnung den nöthigen Erfolg hervorzubringen. „So oft ich, sagt er, die erwähnten Mischungen mit einem erwärmten Hammer schlug, oder stieß, erhielt ich jedesmal ein geringeres Verpuffen aber ein stärkeres Verbrennen, „und wenn der Hammer zu heiß war, so erhielt ich zuweilen „gar keine Verpuffung und gar kein Geräusch. Diese Bemerkung hatte ich schon an dem oxydirt salzsauren Kali gemacht, „und sie scheint mir zu erklären, was bei der Erscheinung des „Verpuffens vorgeht. Der kalte Stoß, veranlaßt durch starkes „Zusammendrücken der Materie, und vielleicht durch Erregung „einiger Wärme, ein halbverbrennen des Phosphors, und folglich eine nur theilweise Verzehrung des Oxygens, wovon der „durch den entzündlichen Körper nicht gebundene Theil den ausdehnsamen Zustand annimmt, und dadurch den Knall bewirkt: „bei einer sehr hohen Temperatur ist der Erfolg anders; das „Oxygen wird auf einmal bei der Verbrennung des entzündbaren „Körpers gänzlich verzehrt, und daher die stärkere Flamme und „gar kein Verpuffen."

Ohne die Wirksamkeit des Oxygens läugnen zu wollen, von welchem sich wahrscheinlich vermittelst der starken plötzlich erregten

Hitze ein Theil entwickelt, ohne eine Verbindung einzugehen, muß man doch, glaube ich, den größten Theil des Erfolgs der Ausdehnung zuschreiben, die der Phosphor selbst erleidet, indem bei dem Stosse jedesmal, wie Van Mons bemerkt, Phosphortheilchen verfliegen, die nicht verbrannt sind, und wegen deren er Vorsichtigkeit anräth: er hat sogar gefunden, daß durch einen heftigen Schlag, der Phosphor allein zum Verpuffen gebracht werden konnte; wenn aber aller Phosphor mit allem Oxygen in Verbindung tritt, so erfolgt, nach seiner Bemerkung, ein weit lebhafteres Verbrennen und gar keine Verpuffung: dadurch bestätigt sich, daß zu dieser, dem vorher angeführten gemäß, die plötzliche Erzeugung einer in den ausdehnsamen Zustand übergehenden Substanz erforderlich ist.

Wenn man die durch den Stoß bewirkten Verpuffungen untersucht, über welche Fourcroy und Vauquelin merkwürdige Beobachtungen mitgetheilt haben *), so sieht man, daß unter den Metallen diejenigen, die sich durch eine Neigung zum Verflüchtigen, das heißt, zum Uebergange in Gasform auszeichnen, mit dem überoxydirt salzsauren Kali jene Verpuffung hervorbringen, nemlich Zink, Spießglanz und Arsenik: auch das Schwefeleisen hat diese Eigenschaft, aber sie rührt in ihm von der großen Verhältnißmenge des davon befindlichen Schwefels her. Diese Chemiker merken an, daß das Gemenge von Schwefel und Kohle weit heftiger verpuft, als der Schwefel allein: dieß muß nach dem Verhältniß der von der Kohle etwa gebildeten Kohlensäure erfolgen, aber die Wirkung wird, wie beim Schießpulver (314), durch den Schwefel erleichtert und angefangen. Sie haben ferner bemerkt, daß die entzündbarsten unter diesen Gemengen eine lebhafte Flamme hervorbringen, wenn man sie in Schwefelsäure wirft, aber ohne Verpuffung: sie erklären sehr richtig die Ungleichheit dieses Erfolgs durch das Verbrennen, welches hier, da es ohne Widerstand erfolgt, nicht mit der Kraftäußerung begleitet ist, welche beim Stoß durch die Entbindung einer Gasart veranlaßt wird.

*) Mémoires de l'Institut, Tom. IV.

Alle diese Verpuffungen zeigen also, mit der Verbrennung verglichen, ähnliche Erscheinungen wie das Hydrogengas, welches entweder bei bloßer Berührung mit Oxygenluft ruhig fortbrennt, oder auch in einer vorläufigen, mit demselben gemachten Mischung, detonirt, indem es augenblicklich den auf einer hohen Temperatur befindlichen Wasserdunst bildet, woraus ein lebhafter und plötzlicher Knall entsteht. Beim gewöhnlichen Verbrennen der Kohle erfolgt die Wirkung allmählig, und die erzeugte Kohlensäure befindet sich nicht auf einer so hohen Temperatur.

Damit also Verpuffungen durch den Stoß oder durch die Erhöhung der Temperatur statt haben können, muß sich in einer Verbindung oder in einem Gemenge verdichtetes aber noch mit seinem Wärmestoff vereinigtes Oxygen befinden, und zugleich eine entzündbare Substanz: die günstigen Umstände für diese Erscheinung sind 1) die geringe Anhänglichkeit des Oxygens an die Grundlage, die es verdichtet hält, 2) das starke Bestreben der entzündlichen Substanz, sich mit dem Oxygen zu verbinden, 3) die große Menge des vermittelst der Verbindung ausgeschiedenen Wärmestoffs, 4) die Flüchtigkeit einer Verbindung.

Auch die Geschwindigkeit der Explosion, trägt zu den Wirkungen des Verpuffens viel bei, und erklärt die Ungleichheiten in denselben. Durch eine äusserst rasche Entbindung einer kleinen Menge des erzeugten Gases, werden Wände der Gefäße gesprengt, welche sonst bei langsamer Entwickelung einer weit beträchtlichern Menge ausdehnsamer Flüssigkeit Widerstand geleistet hätten, und doch bringt dieses Verpuffen, wie Howard bemerkt, *) keinen starken Knall hervor. Ein Knallpulver, welches die Wände des Gefäßes zerschmettert, würde sehr geringe Wirkung zeigen, wenn sein Gas bei der Ausdehnung wenig Widerstand fände: ich habe in einer gläsernen Retorte 7 Gran Knallgold zerlegt, die eine sehr starke, aber weit kleinere Röhre von Metall, wenn man sie darin eingeschlossen hätte, gesprengt haben würden. **) Eine Beobachtung Howards zeigt sehr deutlich,

*) Biblioth. Brittann. Tom. XVI.

**) Mémoires de l'Academie, 1785.

lich, daß diese Geschwindigkeit der Wirksamkeit zu den in einem eingeschlossenen Raum erfolgenden Erscheinungen weit kräftiger beitrage, als eine Erhöhung der Temperatur, wodurch das Gas stärker ausgedehnt werden könnte: er ließ Knall-Quecksilber verpuffen, das er mit Schießpulver bedeckt hatte, und dieses verpuffte dabei nicht.

Auf dieser Schnelligkeit der Wirkung, beruht der Hauptunterschied zwischen den Erscheinungen des mit überoxydirt salzsaurem Kali verfertigten und des gewöhnlichen Schießpulvers; denn die Menge des beim Verpuffen des letztern entbundenen Gases, muß wegen des Stickgases größer seyn, aber beim ersten erfolgt die Wirkung viel rascher, weil das Oxygen desselben leichter in Verbindung tritt: daher rührt es, daß es leicht die Gewehre sprengt, daß es bei einem weit schwächern Schlage verpufft, als bei dem gewöhnlichen Pulver erforderlich wäre, und daß es sich durch diese Eigenschaften dem Knallgolde, dem Knallsilber und dem Knall-Quecksilber nähert.

So hängen also die ruhigen Wirkungen der bloßen Verbindung mit dem Oxygen — die sich zuweilen durch nichts weiter, als durch die bloßen Erscheinungen der Eigenschaften in der zu Stande gebrachten Verbindung bemerkbar macht — durch eine ununterbrochene Stufenfolge mit den auffallendsten Erscheinungen zusammen. Wenn eben dieselben Kräfte, wodurch sie bewirkt wird, eine grössere Stärke besitzen, oder wenn die Umstände eine mächtigere Wirksamkeit derselben begünstigen, so erfolgt statt der bloßen Verbindung mit Oxygen das Verbrennen, und statt des letzteren wieder das Verpuffen; die mechanischen Wirkungen bei dieser Erscheinung, rühren von der Ausdehnsamkeit und Spannung der erzeugten Verbindungen her, die zugleich durch die ganze Wirksamkeit des freigewordenen Wärmestoffs verstärkt wird.

Zusatz des Herausgebers.

Da Berthollet hier so sorgfältig die chemischen Ursachen der Detonationen untersucht hat, so wird es nicht überflüssig

seyn, einige Bemerkungen über die mechanischen Ursachen des Knalls hinzuzufügen, indem dadurch manche jener Erscheinungen eine grössere Aufklärung erhalten. Die schnellste Bewegung der Luft bringt keinen Knall hervor, wenn sie nicht mit einer heftigen Erschütterung verbunden ist. Eine solche Erschütterung entsteht besonders alsdann, wenn die Luft Gelegenheit findet, in einem entweder luftleeren, oder mit sehr verdünnter Luft erfüllten Raum von einiger Größe, urplötzlich mit ihrer ganzen Expansivkraft einzudringen. Der Knall mit dem eine Glasplatte, oder eine Blase auf der Luftpumpe zerspringt, zeigt dies deutlich. Noch sichtbarer wird es, wenn man eine eben geblasene sehr dünne Glaskugel noch glühend zuschmelzt, so daß sie nur eine äusserst verdünnte Luft enthält. Läßt man sie dann erkaltet auf die Erde fallen, so zerspringt sie mit einem beträchtlichen Knall. Auf ähnliche Art entsteht der Knall auch bei Detonationen. Wird z. B. eine mit Knallluft gefüllte Seifenblase angezündet, so entstehet Wasserdunst, der im Augenblick seiner Erzeugung glüht, und daher eine viel grössere Expansivkraft besitzt, als die umgebende Luft, so daß er diese nach allen Seiten zurückdrängt, und sich in einen grössern Raum, als die Blase einnahm, ausdehnt. Aber dieser Dunst kann nur einen Augenblick seinen Zustand behaupten. Schnell durch die von allen Seiten umgebende Luft abgekühlt, sinkt er in wenige unsichtbare Tröpfchen zusammen, und die Luft, in den entstandenen leeren Raum einstürzend, bringt den Knall hervor. Einen ähnlichen Ursprung hat der Knall, mit welchem Knallgold und Knallsilber zersetzt wird. Die grössere Intension des Schalles, ist die Folge einer höhern Expansivkraft des entstehenden Dunstes, wodurch er die Luft aus einem grössern Raum verdrängt. Hierdurch bestätigt sich Berthollets Bemerkung, daß zur Verpuffung eines phosphorhaltigen Gemenges, die Verflüchtigung von einem Theil Phosphor selbst nöthig sey, indem nemlich Phosphordunst, eben so wie Wasserdunst, durch plötzliche Abkühlung einen leeren Raum erzeugt. Ueberhaupt wird jeder plötzlich entstehende Dunst, z. B. Dunst von Schwefelsäure, vielleicht auch von Schwefel selbst, wenn er durch plötzliches Abkühlen den ausdehnsamen Zustand

verliert, einen Knall hervorbringen können. Bei Detonationen, wo bloß beharrliche Luftarten entbunden werden, kann kein leerer Raum entstehen. Geschieht aber die Entbindung der Gasarten mit großer Geschwindigkeit, so muß einen Augenblick nachher der Raum, wo die Entzündung geschah, mit einer höchst verdünnten, und nur sehr schwach widerstehenden Luft erfüllt seyn. Wenn z. B. Schießpulver verpufft, so ist oben (S. 173 ff.) gezeigt worden, daß die sich entbindende Gasarten in dem Augenblick ihres Entstehens eine ungemein große Expansivkraft besitzen. Sie dehnen sich daher mit großer Geschwindigkeit aus. Da aber alles Gas in eben dem Verhältniß an Expansivkraft verliert, als seine Ausdehnung zunimmt, so gelangt seine Kraft bald zur Gleichheit mit der Expansivkraft der umgebenden Luft, wo sie im Gleichgewicht seyn würde, wenn die Geschwindigkeit der bewegten Lufttheilchen schon erschöpft wäre. Ist diese noch nicht erschöpft, so fährt die Luft durch ihr Beharrungsvermögen, wie jeder bewegte Körper, fort, sich auszudehnen, wodurch ihre Expansivkraft unter die der umgebenden äussern Luft herabsinkt. Hiezu kömmt die schnelle Erkältung des entstandenen Gases, welche gleichfalls die Expansivkraft schwächt, und so kann, wenig Augenblicke nach der Entzündung, in dem Raum, wo sie geschah, nur ein höchst verdünntes Gas seyn, welches, sobald die Geschwindigkeit der sich ausdehnenden Gastheilchen erschöpft ist, der Expansivkraft der äussern Luft nur einen äusserst geringen Widerstand entgegensetzen kann. Die äussere Luft wird dann in den Entzündungsraum fast eben so plötzlich, als ob er luftleer wäre, eindringen, und dadurch die Erschütterung erleiden, welche den Knall hervorbringt. Aber dieser Erfolg wird durch äussere Umstände modificirt. Befindet sich das Pulver in einem engen Raum eingeschlossen, wie in dem Laufe eines Geschützes, so wird die Geschwindigkeit der Gastheilchen durch zwei Ursachen vergrössert; 1) weil sie sich nur nach einer einzigen Richtung ausdehnen können, 2) weil sich fast alles Pulver entzünden kann, ehe die sperrende Kugel weicht. Wird Schießpulver in offner Luft entzündet, so erfolgt die Ausdehnung nach allen Seiten, und da die Ent-

zündung, wie schnell sie auch geschieht, doch nur successiv erfolgt, so kann sich die entstehende Luft im Entzündungsraum nicht häufen. Daher erfolgt die Verpuffung in diesem Fall nur mit Geräusch, statt daß sie im ersteren Fall mit einem Knalle begleitet ist. Die ursprüngliche Geschwindigkeit, mit welcher sich die Gas- oder Dunsttheilchen im Augenblicke ihrer Entbindung auszudehnen anfangen, ist übrigens bei verschiedenen verpuffenden Stoffen sehr verschieden, und sie ist z. B. bei dem Knallgold und Knallsilber offenbar ungleich grösser als bei dem gemeinen Schießpulver. Woher dieser Unterschied rühre, ist dunkler. Eine Ursache liegt ohne Zweifel in dem specifischen Gewicht der verpuffenden Masse: denn im Knallgold sind die Stoffe, welche durch die Entzündung den ausdehnsamen Zustand annehmen, in einem viel kleinern Raum zusammengedrängt, als im gemeinen Schießpulver; daher befinden sie sich auch im Augenblicke des Entstehens auf einer viel höhern Stufe der Expansivkraft. Dieser Umstand allein aber dürfte doch nicht hinreichend seyn, den Unterschied zu erklären, der sich bei der Explosion des gemeinen und des mit oxydirt salzsaurem Kali bereiteten Schießpulvers zeigt. Wahrscheinlich wirken dabei die plötzlichen Bindungen oder Entbindungen von Wärmestoff, Lichtstoff, electrischen Materien, oder andern unsichtbaren Kräften mit, deren Verbindungs- und Entbindungs-Gesetze wir nur erst sehr mangelhaft kennen.

F.

Dritter Abschnitt.

Von den dreitheiligen Säuren.

Erstes Kapitel.

Von den Säuren, die man gewöhnlich Pflanzensäuren nennt.

---

323. Die Verbindung des Oxygens mit dem Kohlenstoff und Hydrogen gab uns das oxydirte Kohlen-Hydrogengas, dessen Haupteigenschaften von dem Bestreben herrühren, sich mit einer größern Verhältnißmenge von Oxygen zu verbinden.

Es giebt eine große Menge anderer bestimmter Verbindungen, die auf der Vereinigung dieser drei Bestandtheile beruhen: diejenigen unter ihnen, bei denen die Eigenschaften des Oxygens vorwalten, bilden eine zahlreiche Klasse von Säuren, welche sämmtlich, wenn man bloß auf die Aehnlichkeit der Zusammensetzung sähe, als Abänderungen einer einzigen Säure betrachtet werden könnten; allein jede von ihnen hat, durch ihre Eigenthümlichkeiten, und dadurch, daß sie sich selbst gleich bleibt, ein hinlänglich bestimmtes Daseyn: indessen muß man doch bei diesen Unterabtheilungen irgendwo still stehen.

Da sich diese dreitheilige Verbindung häufig in den Pflanzen erzeugen kann, so hat man den Abänderungen der-

selben den Nahmen der Pflanzensäuren beigelegt; allein die Kunst der Chemiker ist dahin gediehen, die meisten unter diesen Säuren hervorzubringen (indem man den Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Zustande der Zertheilung und Verdichtung anwendet, worin beide in mehreren Substanzen vorkommen), und zugleich (durch die Wirksamkeit des Oxygens, das in einer schwachen Verbindung ebenfalls verdichtet vorhanden ist), sie wechselseitig in einander zu verwandeln *). Man kann daher die Eigenschaften dieser Säuren, ohne Rücksicht auf ihren gewöhnlichen Ursprung, sogleich nach den zweitheiligen ebenfalls sauren Verbindungen betrachten, ob sie gleich nicht auf einerlei Art entstehen.

Wegen dieser Umstände hat man die, aus der Verbindung des Oxygens mit dem Kohlenstoff und Hydrogen erzeugten Säuren mit jenen Abänderungen anderer Säuren verglichen, welche sich durch die verschiedene Verhältnißmenge des in ihnen enthaltenen Oxygens, Azots, Schwefels, Phosphors, oder durch die verschiedenen Verdichtungsgrade ihres Oxygens unterscheiden. Allein der Beitritt eines dritten Bestandtheils, der nach seinem Verdichtungsgrade und nach seiner Menge selbst wieder verschieden sein kann, macht

*) Indessen giebt es keinen deutlich erwiesenen Fall, wo der Chemiker eine solche Säure unmittelbar aus ihren Grundstoffen zusammensetzen könnte. Er muß vielmehr jederzeit einen zusammengesetzten Körper organischen Ursprungs dabei zu Hülfe nehmen; so daß sich selbst hier die organischen Verbindungen, als eine eigenthümliche Art charakterisiren, deren Eigenschaften sich schwerlich aus blos chemischen Gesetzen vollständig werden erklären lassen. F.

hier die Abänderungen zahlreicher und ihre Bestimmung schwieriger. Außerdem werden wir sehen, daß jene Ansicht von der Zusammensetzung der dreitheiligen Säuren, welche wohl dienen kann, sich die Urquellen ihrer Wirksamkeit bequem darzustellen, doch nicht ganz genau mit demjenigen übereinstimmt, was uns die Beobachtung über den Zustand ihrer Bestandtheile lehrt.

Ich werde bei diesen Säuren die unterscheidenden Eigenschaften untersuchen, nach welchen sie bei den chemischen Erscheinungen mitwirken, und werde mich bemühen, in den Verhältnißmengen ihrer Bestandtheile, und vorzüglich in ihrer besondern Constitution, die Gründe ihrer charakteristischen Verschiedenheiten, ihrer Erzeugung und ihrer Zerlegung aufzufinden.

324. Die Säuren, von denen hier die Rede ist, sind die Aepfel=, die Weinstein=, die Zitronen=, die Sauerklee=, die Milchzucker=, die Gallus=, die Essig=, die Benzoë= und die Bernstein=Säure: hierzu kann man noch die Kampher=, die Kork=, die brenzliche Weinstein=, die brenzliche Schleim=, die brenzliche Holz=, die Ameisen=Säure und wahrscheinlich noch mehrere andere rechnen, welche, nach einigen Ungleichheiten in den Verhältnißmengen oder in dem Zustande der Bestandtheile, etwas abweichende Eigenschaften darbieten möchten; doch habe ich schon oben angemerkt, daß eine zu kleinliche Unterabtheilung der sauren Eigenschaften bloß ein für die Wissenschaft nicht sehr vortheilhafter Ueberfluß sein würde. Die dadurch festgesetzten Unterscheidungen wären ohne Nutzen, weil nur Eigenschaften dadurch angezeigt würden, deren geringen Unterschied man nicht in Betracht ziehen darf, da die

Chemie noch ein so weites und fruchtbares Feld zu bearbeiten hat. Dessen ungeachtet verdienen mehrere unter diesen Säuren, wegen ihrer Eigenschaften, wegen des Lichtes das sie auf mancherley chemische Erscheinungen verbreiten, und wegen ihrer technischen Benutzung, eine besondere Aufmerksamkeit.

So lange diese Säuren ihre Constitution behaupten, und vermöge einer abgeleiteten Verwandtschaft wirksam sind, muß man eine jede als eine einfache Substanz betrachten: aus diesem Gesichtspunkte beruhen ihre Hauptverschiedenheiten auf ihrer Flüchtigkeit, auf ihrer Sättigungscapacität und auf der Eigenschaft, mit den verschiedenen alkalischen und metallischen Grundlagen, mehr oder weniger auflösliche Salze zu liefern.

Einige also sind flüchtig, und können ohne zersetzt zu werden bei der Destillation übergehen; andere hingegen ertragen dieselbe nicht ohne Zersetzung, und müssen als keiner Verflüchtigung fähig, und in sofern als feuerbeständig (fixe) angesehen werden, weil ihre abgeleitete Verwandtschaft aufhört, so bald die Vereinigung ihrer Bestandtheile getrennt wird: von dieser Anlage rühren die auf der Flüchtigkeit und der Feuerbeständigkeit beruhenden Unterschiede her, wenn man entweder sie selbst unter einander, oder andere Säuren von andern Graden der Flüchtigkeit oder Feuerbeständigkeit mit ihnen vergleicht, und man muß alles auf sie anwenden, was über die Wirkungen einer verschiedenen Anlage zur Ausdehnsamkeit oben auseinander gesetzt ist.

In Ansehung der Sättigungs-Capacität sind diese Säuren unter einander sehr ungleich: die Kleesäure scheint in

dieser Rücksicht das Uebergewicht über alle übrigen zu behaupten; indessen hat man hierüber erst so wenige mit hinlänglicher Genauigkeit ausgemittelte Thatsachen, daß man die bisherigen Kenntnisse über diesen Gegenstand nur als Schätzungen zu betrachten hat, deren genauere Bestimmung zu erwarten ist. Blos die Zitronensäure ist mit einiger Genauigkeit von Vauquelin untersucht worden*), und ich will die Resultate seiner Versuche hier mittheilen.

Nach denselben enthalten 100 Theile Zitronensaures Kali 55,55 Säure und 44,45 Kali: das Zitronensaure Natron 60,7 Säure und 39,3 Natron: das Zitronensaure Ammonium 62 Säure und 38 Ammonium (ich bemerke hierbei, daß das Natron und Ammonium bei allen übrigen Säuren in andern Verhältnissen ihrer Menge stehen). Der Zitronensaure Baryt enthält gleiche Theile Säure und Baryt: der Zitronensaure Kalk 37,34 Kalk und 62,66 Säure: nach Proust befindet sich in der letzten Verbindung beinahe 30 Kalk und 70 Säure**).

325. Diejenige Eigenthümlichkeit der dreifachen Säuren, wodurch sie am meisten zu den chemischen Erscheinungen mitwirken, und wovon man am häufigsten Gebrauch macht, besteht darin, daß sie mit den verschiedenen alkalischen Grundlagen auflösliche oder unauflösliche Salze bilden, und durch die Beschaffenheit dieser Verbindungen die Abscheidungen hervorbringen, deren man bedarf, um die Zusammensetzung der verschiedenen Substanzen zu erkennen.

---

*) Système des Connaissances chimiques, Tom. VII. — Ist dem deutschen Auszug von Wolff, Th. 3. S. 143 ff.

**) Journal de Physique, Tom. III.

Man findet bei der Vergleichung dieser Eigenthümlichkeiten die Beziehungen wieder, die ich oben (I. §. 197. S. 360.) über die Anlagen der mit einander in Verbindung tretenden Substanzen angeführt habe. Die Zitronensäure, und vorzüglich die Weinstein- und die Kleesäure, die vermöge ihrer natürlichen Cohäsionskraft in Krystallen anschießen, und eine mehr oder weniger große Menge Wasser zu ihrem Uebergange in die Tropfbarkeit bedürfen, bilden mit den erdigen Grundlagen und mit den metallischen Oxyden unauflösliche Salze: man hat ihnen daher auch eine stärkere Verwandtschaft gegen diese Grundlagen zugeschrieben als einigen andern Säuren, obgleich diese eine größere Sättigungscapacität besitzen können.

Scheele sagt zwar, die Zitronensäure schlage die Auflösung von Bley, Quecksilber und Silber nicht nieder; allein aus einigen Versuchen Vauquelins scheint zu folgen, daß sie doch mit mehrern Metalloxyden unauflösliche Salze bilde, wenn sie keine Zersetzung leidet und nicht im Uebermasse vorhanden ist.

Selbst die Milchzuckersäure, welche nur eine sehr geringe Acidität oder Sättigungs-Capacität, aber auch wenig Auflößlichkeit besitzt, bildet mit Kali und Natron krystallisirbare, und mit Kalk, Talk, Baryt, und ohne Zweifel auch mit Strontian, unauflößliche Salze, und schlägt diese erdigen Grundlagen aus ihrer Auflösung nieder: eben so wirkt sie auf mehrere metallische Salze; sie schlägt sie sogar sämmtlich nieder, wenn sie im neutralen Zustande angewandt werden, um die Wirksamkeit eines Ueberschusses an Säure zu vermeiden.

Die Essigsäure hingegen bildet mit den alkalischen Grund-

lagen, und mit den Metalloxyden mehr oder minder auflößliche Salze. Die Aepfelsäure steht zwischen beiden Classen in der Mitte.

326. Scheele hat mit dem ihm eigenthümlichen Scharfsinn die ungleiche Auflöslichkeit der Säuren und ihrer Verbindungen benutzt, um sie aus den Pflanzensäften abzuscheiden, worin mehrere, sowohl unter einander als mit andern Substanzen verbunden, vorkommen. Es ist für junge Chemiker nicht unnütz, das Verfahren dieses vortreflichen Musters zu beachten, und an einem neuen Beispiele zu zeigen, wie die Eigenschaften der Verbindungen und ihrer Bestandtheile unter einander zusammenhängen.

Um die Zitronensäure von den Schleimtheilen zu trennen, die ihr im Zitronensaft beigemischt sind, bildet Scheele Zitronensauren Kalk, welcher sich niederschlägt; eben desselben Verfahrens bedient er sich um die Weinsteinsäure aus dem gesäuerten weinsteinsauren Kali zu scheiden: allein der zitronensaure und der weinsteinsaure Kalk geben, obgleich im Wasser unauflößlich, doch leicht der Einwirkung der Säure nach, und lassen sich dadurch auflösen. Anders verhält es sich mit dem schwefelsauren Kalk, der zwar im Wasser etwas auflößlich ist, aber der Einwirkung der Säuren eine stärkere Cohäsionskraft entgegensetzt, und ihnen widersteht, wenn sie nicht sehr kräftig und sehr verdichtet sind: noch größer wird die Ungleichheit der Unauflößlichkeit bei einer erhöhten Temperatur, wie man sie zu dieser Operation gewöhnlich anwendet.

Vermischt man daher Schwefelsäure mit dem zitronensauren oder weinsteinsauren Kalk, so bildet und scheidet sich schwefelsaurer Kalk ab, und tritt in die Stelle der vori=

gen Salze, die durch ein Uebermaaß von Säure auflößlich seyn würden.

Wenn man, anstatt das gesäuerte weinsteinsaure Kali durch reinen Kalk niederzuschlagen, kohlensauren Kalk dazu anwendet, so kann nur der über den Neutralitätszustand überschüssige Theil der Säure zur Entfernung der Kohlensäure wirken; so daß sich die Weinsteinsäure zwischen dem von der Kohlensäure freigewordenen Kalk, womit sie ein unauflößliches Salz bildet, und zwischen dem Kali theilt, mit welchem sie neutrales weinsteinsaures Kali bildet. Das Bleyoxd brachte in Rouelle's Versuchen eben denselben Erfolg hervor *).

Man muß bemerken, daß es bei Bereitung der Zitronensäure vortheilhafter ist, daß sich ein kleiner Ueberschuß von Schwefelsäure dabei befindet, als wenn ein Ueberschuß von Kalk vorhanden wäre: die erste wird vermöge ihrer starken Einwirkung auf das Wasser, und vermöge der Krystallisationskraft der Zitronensäure leicht von derselben geschieden, da hingegen der vorhandene Kalk durch die Wirksamkeit seines Ueberschusses sie auflößlich machen, und sie dadurch am Krystallisiren hindern würde, wie wir an den Salzen gesehen haben, die durch ihre wechselseitige Einwirkung die Krystallisirbarkeit aufheben (I. §. 77 S. 117).

Die Aepfelsäure konnte auf diesem Wege nicht abgeschieden werden, weil sie mit dem Kalke kein unauflößliches Salz bildet, und, wie es scheint, nur alsdann erst mit ihm ein krystallisirbares Salz liefert, wenn die Verbindung einen Theil ihrer Säure verloren hat; dagegen giebt sie mit dem Bleyoxd ein

---

*) Hilaire Rouelle, Tableau de l'Analyse chimique.

unauflößliches Salz. Scheele bereitete daher ein aepfelsaures Bley: diese Verbindung verhält sich eben so wie der zitronensaure und weinsteinsaure Kalk; ihre Unauflößlichkeit widersteht der Einwirkung der Säure nicht: man zerlegt sie also, und scheidet die Aepfelsäure davon aus, indem man Schwefelsäure hinzuthut, wodurch eine in den Säuren unauflößliche schwefelsaure Verbindung erzeugt wird.

Der kleesaure Kalk besitzt eine viel stärkere Cohäsionskraft als der weinsteinsaure und aepfelsaure: wegen dieses Unterschiedes mußte Scheele ein anderes Verfahren anwenden, wenn er die Kleesäure von der alkalischen Grundlage, mit welcher sie in einigen Pflanzenstoffen zu einer gesäuerten kleesauren Verbindung vereinigt ist, abscheiden wollte. Er mußte eine kleesaure Verbindung aufsuchen, welche ihre Grundlage an eine andere Säure, die damit eine weniger auflößliche Verbindung bildete, abtreten konnte: der kleesaure Baryt besitzt diese Eigenschaft; er ist auflößlicher als der kleesaure Kalk; denn der Kalk bildet in dem Wasser, welches über kleesauren Baryt gestanden hat, einen Niederschlag. Der kleesaure Baryt kann sogar eine gesäuerte Verbindung erzeugen, welche krystallisirt, aber auch durch das Wasser, so wie die gesäuerten schwefelsauren Verbindungen, zerlegt werden kann (I. §. 203. S. 322); im neutralen und festen Zustande unterliegt, der kleesaure Baryt der Einwirkung der Säuren leichter als der kleesaure Kalk; man kann also zuerst kleesauren Baryt bereiten, und ihn hernach durch die Schwefelsäure zerlegen, welche alsdann mit der Grundlage eine schwefelsaure Verbindung erzeugt, die eine noch viel stärkere Cohäsionskraft besitzt, als der schwefelsaure Kalk.

Der kleesaure Kalk kann aber in der That dennoch von einer Säure aufgelößt werden: daher kommt es, daß einige Chemiker die Kleesäure als ein sehr dienliches Prüfungsmittel um den von einer Säure aufgelößten Kalk zu entdecken, andere hingegen nur als ein unzuverlässiges Mittel angesehen haben: aber man entfernt alle Unzuverlässigkeit, wenn man die Säure durch Ammonium sättigt, wie Darracq bemerkt, *) weil die überschüssige Säure alsdann nicht mehr mit der Unauflößlichkeit im Kamf steht, die sich jetzt nur mit der Einwirkung des Wassers zu messen hat; indessen scheint die Cohäsionskraft des kleesauren Kalks, im Vergleich mit dem schwefelsauren, doch zu beträchtlich, als daß man ihn, wie es mit dem äpfelsauren und weinsteinsauren Kalke angeht, durch die Schwefelsäure zerlegen könnte; oder wenigstens würde die Zerlegung bei diesem Verfahren nur unvollständig und viel weniger vortheilhaft seyn.

Das schwefelsaure Bley besitzt, im Vergleich mit dem kleesauren Blei, eben dieselben Eigenschaften, als der schwefelsaure Baryt, mit dem kleesauren Baryt verglichen. Es zeigen sich also zwei Wege, um die Kleesäure von ihren alkalischen Grundlagen zu scheiden, und man könnte noch andere ähnliche auffinden. Man hat gefunden, daß die auf diese Weise von ihrer Grundlage abgeschiedene Kleesäure einerlei mit der sonst unter dem Namen Zuckersäure bekannten ist.

Die Kleesäure und die Weinsteinsäure besitzen (I. §. 199. S. 364.), vermöge ihrer eigenthümlichen Cohäsionskraft, die Eigenschaft, mit den nicht sehr auflößlichen Grundlagen unauf-

*) Annales de Chimie, Tom. XI.

lößliche Verbindungen, und mit den übrigen gesäuerte Salze zu bilden, die viel unauflöslicher sind als ihre neutralen Verbindungen mit denselben. Die Säure zeigt hier eine ähnliche Wirkung, als die auflößlicheren Alkalien, welche die unauflöslichen Grundlagen niederschlagen, indem sie die Einwirkung einer Säure auf dieselben verringern, wodurch die Aeusserung ihrer Cohäsionskraft aufgehoben war. (I. §. 65. S. 100). Daher bilden die Kleesäure und die Weinsteinsäure mit dem Kali, dem Natron und dem Ammonium, eine Reihe von Salzen, die in ihrem gesäuerten Zustande weit unauflößlicher sind, als im neutralen: aber die Weinsteinsäure besitzt diese Eigenschaft in einem höhern Grade als die Kleesäure; das gesäuerte weinsteinsaure Kali bedarf, nach Bergmann, 150 Theile Wasser zu seiner Auflösung, das gesäuerte kleesaure Kali aber viel weniger, auch übertrift dieses durch seine Unauflöslichkeit das kleesaure Kali in viel geringerem Grade.

Das gesäuerte weinsteinsaure Kali besitzt daher ein Bestreben, sich vermittelst seiner Cohäsionskraft aus allen Verbindungen abzuscheiden, worin es sich in einem höhern Grade der Auflößlichkeit befand, und sich unter allen Umständen zu bilden, wo seine Bestandtheile vorhanden und tropfbar sind. In dieser Eigenschaft zeigt sich 1) die Ursache der zum Theil erfolgenden Zerlegung des weinsteinsauren Kali, vermöge einer sehr schwachen Säure, z. B. der Essigsäure, deren Einwirkung auf die alkalische Grundlage hinlänglich die Kraft schwächt, womit diese Grundlage der Abscheidung des gesäuerten weinsteinsauren Kali widerstand: 2) die Ursache, warum das schwefelsaure, salpetersaure und salzsaure Kali zum Theil durch die Weinsteinsäure zerlegt wird, indem diese der Auflösung dieser

Salze einen Antheil von Kali entzieht, und dadurch ein gesäuertes weinsteinsaures Kali niederschlägt.

Das Natron bildet mit der Weinsteinsäure eine viel auflößlichere gesäuerte Verbindung, als das gesäuerte weinsteinsaure Kali ist: daher bringt auch die Weinsteinsäure mit den Salzen, deren Grundlage das Natron ist, keinen Niederschlag hervor; indessen ist es sehr wahrscheinlich, daß man ihn ebenfalls erhalten würde, wenn man den Versuch mit viel weniger Wasser anstellte. Das Ammonium hingegen verhält sich eben so wie das Kali zur Weinsteinsäure, und deshalb entzieht sie auch den Salzen, deren Grundlage Ammonium ist, einen Theil ihrer Grundlage, um gesäuertes weinsteinsaures Ammonium zu bilden.

Obgleich das gesäuerte kleesaure Kali auflößlicher ist, als das gesäuerte weinsteinsaure, so besitzt doch auch, nach Scheele's Beobachtung, die Kleesäure das Vermögen, nicht nur das salpetersaure Kali, sondern überhaupt alle Neutral-Salze, deren Grundlage Kali und Natron ist, zu zerlegen; um aber diesen Erfolg zu erhalten, muß man dei Auflösungen, sowohl der Salze, als der Kleesäure, in einem concentrirten Zustande anwenden.

327. Die eben untersuchten Eigenschaften der dreitheiligen Säuren, kommen ihnen von dem Augenblick ihrer Bildung bis zu ihrer Zerlegung zu: sie entstehen aus der abgeleiteten Verwandtschaft, vermöge deren sie wie eine einfache Substanz in eine Verbindung einzugehen suchen, aus der grössern oder geringern Neigung zum festen Zustande, die sich mit eben dieser Neigung in den ihnen beigesellten Grundlagen vereinigt, und aus der Verdichtung, welche eine Folge der Verbindung ist.

ist. Die Folgen dieser Verdichtung sind nach der Sättigungs-capacität verschieden; auch können sie noch durch die im Bilden begriffene Gestalt, (I. §. 213. S. 391.) oder durch irgend einen andern nicht beachteten Umstand ungleich werden: man muß daher, ob wir gleich in den Erscheinungen die Haupteinwirkung der eben angezeigten Ursachen erkennen, dennoch durch die Erfahrung die Eigenschaften jeder Verbindung ausmitteln; und das desto mehr, da, wie wir gesehen haben, ein geringer Unterschied in der Auflößlichkeit durch Wasser oder durch die Säuren, oder in der Cohäsionskraft, für die Veranlassung von Verbindungen entscheidend werden kann, durch welche man ungleiche Substanzen von einander trennt, und diejenigen kennen lernt, die zu einer Zusammensetzung gehören, oder in einer Mischung vorhanden sind.

Nach diesen bestimmten Begriffen, wollen wir zu den Vorstellungen übergehen, die man sich von der Zusammensetzung und Zerlegung dieser Säuren machen kann. Ich habe mit Lavoisier angenommen, daß sie aus Oxygen, Hydrogen und Kohlenstoff bestehen, weil diese Voraussetzung zu einer deutlichen Einsicht in ihre allgemeinen Eigenschaften hinreichend ist; indessen macht der Stickstoff nach Hassenfratz'ens Beobachtung einen Bestandtheil der Weinsteinsäure aus, und trägt vermuthlich zu ihren besondern Eigenschaften bei. In der That bildet der Rückstand, wenn man das gesäuerte weinsteinsaure Kali bei einer hinlänglichen Hitze calcinirt, ein wenig blausaures Eisen mit den Auflösungen dieses Metalls, und wenn man es destillirt, so enthält die saure Flüssigkeit in der Vorlage ein wenig Ammonium; *) da man aber den etwani-

*) Tableau de l'Analyse chimique.

gen Einfluß des Stickstoffs auf die Eigenschaften dieser Säuren nicht kennt, so werde ich diesen Bestandtheil hier aus der Acht lassen.

Richtet man seine Aufmerksamkeit auf die Umstände bei der Bildung und Zerlegung der dreitheiligen Säuren, so reicht man damit nicht mehr aus, daß man sie als eine Verbindung dreier Bestandtheile ansieht, die blos nach den Verhältnißmengen derselben unterschieden ist; sondern man muß sie als eine Verbindung des Oxygens mit einer zusammengesetzten Substanz ansehen, deren Elemente inniger mit einander verbunden sind; so daß die Grundlage bei ihnen allen nach den Verhältnißmengen und nach der Verdichtung ungleich ist. Eben so vereinigt sich das Wasser, welches eine Verbindung von verdichtetem Oxygen und Hydrogen ist, mit dem Oxygengas; oder das Oxygengas löset sich in Wasser auf, ohne daß man diese Vereinigung so ansehen darf, als rührte sie von diesen in gleichem Verdichtungszustande verknüpften Bestandtheilen her, und als wäre ihre chemische Wirksamkeit bloß durch die Natur jeder einzelnen Substanz bestimmt.

Es scheint daher, daß in den meisten dreitheiligen Säuren eine aus Kohlenstoff, Oxygen und Hydrogen gebildete Substanz, vermöge einer abgeleiteten Verwandtschaft, auf das Oxygen wirke, und durch eine weitere Aufnahme desselben zur Säure werde. Diese Grundlage scheint bei diesen Säuren, theils nach den Verhältnißmengen der zusammensetzenden Bestandtheile, theils nach ihrer besondern Constitution in denselben, verschieden zu seyn; allein man kann in dieser Rücksicht nichts weiter als muthmaßen.

Wenn die Salpetersäure auf einen Pflanzenstoff einwirkt,

so bildet sich zuerst die Aepfelsäure: diese Säure wird leicht durch die Hitze zersetzt, und hinterläßt eine lockere und leichte Kohle, so wie die zuckerhaltigen Substanzen *); auch zersetzt sie sich leicht von selbst. Die oxydirte Salzsäure kann gegen die Pflanzenstoffe, vermöge ihres ausdehnsamen Zustandes, nur eine geringe Wirksamkeit äußern, und es bildet sich vermittelst ihrer ebenfalls nur Aepfelsäure. Bei einer etwas stärkern Wirksamkeit der Salpetersäure entstehet die Kleesäure, und wahrscheinlich nimmt ein Theil der anfangs gebildeten Aepfelsäure dadurch den Charakter der Kleesäure an: diese zersetzt sich nicht von selbst, auch widersteht sie weit stärker ihrer Zerlegung durch Feuer, und hinterläßt bei derselben fast gar keine Kohle, sondern sie verwandelt sich in eine tropfbare Säure, die der Essigsäure nahe zu kommen scheint, in kohlensaures- und in oxydirtes Kohlen-Hydrogen-Gas.

Man kann aus diesen Beobachtungen schließen, daß das Oxygen bei der Kleesäure in größerer Menge und stärkerer Verdichtung vorhanden sey, als in der Aepfelsäure; daß diese letztere zum Theil die Eigenschaften eines Pflanzenstoffs beibehalte, und daß man sie vielmehr in Ansehung ihrer Zusammensetzung für einen gesäuerten Stoff, der dem Oxygen zum Substrat dient, als für eine aus einer neuen Vereinigung ihrer drei Bestandtheile entstehende Säure ansehen müsse: durch die stärkere Einwirkung der Salpetersäure wird zuletzt die ursprüngliche Verbindung, die den Pflanzenstoff bildete, zerstört, und die weit stärkere und beständigere Klee-

*) Système des Connaissances Chimiques. — Wolff's Auszug, Th. 2. S. 188 ff.

säure folgt auf die Aepfelsäure, so daß die Grundlage in der Kleesäure unter diesen beiden dreitheiligen Säuren am wenigsten für einen selbstständigen Stoff zu halten ist.

Einige Substanzen liefern außer der Aepfel- und der Klee-Säure noch eine andere, die man Milchzucker-Säure genannt hat, weil Scheele sie zuerst aus dem Milchzucker zog. Man weiß noch nicht durch welche Abweichungen in der Zusammensetzung sich diese Säure unterscheide.

Fourcroy hat dieser Säure den Namen der schleimichten Säure (Acide muqueux) gegeben; allein ich halte diese Benennung nicht für passend 1) weil nicht der Pflanzenschleim allein sie zu bilden vermag; der Milchzucker ist offenbar eine zuckerartige Substanz: 2) weil nicht jeder Schleim sie liefert; das arabische Gummi giebt sie nicht, dagegen erhält man sie häufig aus dem Dragantgummi: 3) weil die Endung in icht (eux), wie Chenevix bemerkt, die Eigenschaft andeutet, eine ähnliche Veränderung wie die schweflichte und phosphorichte Säure erleiden zu können, wenn diese in den Zustand der Schwefel- und der Phosphor-Säure übergehen, welches sich aber bei keiner von den Säuren ereignet, die ich als dreitheilige bezeichne.

328. Die Zitronen- und Weinstein-Säure scheinen mir unter einander in ähnlichen Verhältnissen zu stehen, wie ich vorher zwischen der Aepfel- und Klee-Säure angemerkt habe. Man hat noch keine Zitronensäure vermittelst der Salpetersäure hervorgebracht, auch hat Scheele daraus durch die Einwirkung dieser letzteren keine Kleesäure erhalten können: Fourcroy und Vauquelin haben zwar einen kleinen Theil davon bekommen, aber nur wenn sie sehr viel Salpetersäure an-

wandten. Ueber die Bildung der Weinsteinsäure vermittelst der Salpetersäure giebt es nur eine sehr zweifelhafte Beobachtung: auch scheint die Bildung der Kleesäure aus derselben ebenfalls sehr schwierig oder unmöglich.

In dem Zustande des gesäuerten weinsteinsauren Kali zersetzt sich von selbst die Weinsteinsäure *), und hinterläßt das Kali als kohlensaures mit einer merklichen Menge von Oehl verbunden: sie wird durch die Einwirkung der Hitze leicht zerstört, giebt dabei ein wenig Säure von einer andern Beschaffenheit, vieles Oehl, Kohlensäure, oxydirtes Kohlen-Hydrogen-Gas, und hinterläßt eine schwammigte Kohle.

Die Zitronensäure widersteht ihrer Zerlegung weit stärker, und hinterläßt viel weniger Kohle: Fourcroy erwähnt bei der von ihm angestellten Zerlegung derselben gar keines Oehls; vielleicht wird es durch die bei der Zerlegung dieser Säure erforderliche starke Hitze zerstört; vielleicht würde man es bei der Zerlegung einer zitronensauren Verbindung erhalten: meine Muthmaßung aber, daß es bei dieser Säure so wie bei der Weinsteinsäure einen Bestandtheil ausmache, beruht darauf, daß ich hierin einen Erklärungsgrad finden würde, warum die Salpetersäure, welche besonders auf das Hydrogen der Pflanzen-Substanzen einwirkt, weder diese noch die Weinsteinsäure hervorbringen kann. Uebrigens bemerke ich noch, daß eine dieser Säuren durch die Vegetation leicht in die andere übergeht: so hat Scheele befunden, daß die Weintrauben vor ihrer Reife nur Zitronensäure enthalten, und Rouelle hat, so wie mehrere Chemiker nach ihm, aus

---

*) Mémoires de l'Acad. des Sciences, 1782.

dem Safte der gereiften Trauben gesäuertes weinsteinsaures Kali gezogen; auch weiß man, daß sich in den Wein-Gefäßen eine bedeutende Menge desselben absetzt. Ich vermuthe daher, daß diese beiden verwandten Säuren zu ihrer Grundlage eine öhlige Substanz haben, deren Verhältnißmenge in der Weinsteinsäure größer als in der Zitronensäure ist.

329. Die Essigsäure unterscheidet sich von den vorigen durch eine weit geringere Neigung, den festen Zustand anzunehmen, und durch eine grössere Flüchtigkeit, so daß sie mit den alkalischen Grundlagen und mit den Oxyden weit auflößlichere Salze bildet, und, vermöge ihrer Ausdehnsamkeit, bei der Destillation unzersetzt übergeht: eben daher tritt sie ihren Platz in den Verbindungen, wenn sie den Wirkungen der Hitze ausgesetzt wird, den feuerbeständigern Säuren ab, ohne Rücksicht auf die Sättigungscapacität (I §. 155. S. 280.).

Priestley hat beobachtet, daß die Essigsäure die Gestalt eines beharrlichen Gases annehmen kann, welches er vegetabilische saure Luft nannte; allein das Wasser verschluckt sie leicht, und man kann die Essigsäure als eine Auflösung dieses Gases im Wasser betrachten, dessen specifisches Gewicht dadurch wenig vermehrt wird. Wenn diese Säure durch Wasser sehr verdünnt ist, so kann man dasselbe, aber nur bis zu einem gewissen Punkt, durch das Gefrieren davon trennen, zuletzt aber gefriert sie mit ihm; so daß ihre Concentration durch diesen Umstand beschränkt wird, und auf diesem Wege nicht so weit verstärkt werden kann, als man es durch andere Mittel im Stande ist.

Wenn man die Neigung zur Ausdehnsamkeit in der Essigsäure, und die Schwäche ihrer Acidität in Betracht zieht, so

wird man es sehr wahrscheinlich finden, daß ihre besondern Eigenschaften von dem Zustande der Ausdehnung herrühren, worin sich das Oxygen und das Hydrogen in ihrer Zusammensetzung befinden.

Diese Muthmaßung wird auch durch die bei ihrer Bildung obwaltenden Umstände unterstützt: fast immer wird sie durch die Verschluckung des Oxygens aus der Atmosphäre hervorgebracht, und dieser Stoff behält vermittelst seines Widerstandes gegen das Gebundenwerden einen Theil seiner Ausdehnsamkeit bey, wie wir gesehen haben, daß es, von den Verbindungen des Hydrogen-Schwefels mit einer Grundlage (Hydrosulfures) verschluckt wird; und dadurch zunächst schweflichte Säure bildet. (290.)

Wenn man die Essigsäure durch Behandlung der Pflanzenstoffe und des Weingeistes mit der Salpetersäure oder der oxydirten Salzsäure erzeugt, so kann sie doch aus dem Oxygen entstehen, das in diesen Substanzen vorhanden war, ob sie gleich keine Acidität zeigten: wenn man die Destillation anwendet, so kann die Ausdehnung der Grundbestandtheile die Bildung der Essigsäure veranlassen. Es bedarf nicht einmal der Destillation, um einen solchen Erfolg hervorzubringen: es ist dazu hinreichend, daß eine Säure auf einen Pflanzenstoff kräftig einwirke, damit diese Verbindung, durch die Vereinigung nach welcher ihre Bestandtheile streben, vermittelst der bei dieser Einwirkung vorhandenen Hitze, sich bilden könne: so veranlaßt die Schwefelsäure durch ihre Einwirkung auf mehrere Pflanzenstoffe, nach Fourcroy's Beobachtung, die Bildung der Essigsäure.

In der That verwandeln sich die übrigen dreitheiligen Säuren, bei der Destillation, in Essigsäure selbst, oder doch in ähnliche Säuren, als brenzlichte Schleimsäure, brenzlichte Weinsteinsäure und brenzlichte Holzsäure, deren Unterschied von der Essigsäure, wie Fourcroy und Vauquelin bewiesen haben, so geringe ist, daß man sie in der Chemie sämmtlich als eine einzige Gattung betrachten kann. Bei dieser Veränderung wird ein Theil von dem Substrat dieser Säuren durch seine Feuerbeständigkeit zurückgehalten, und derjenige Theil, welcher hernach die Essigsäure bildet, muß den Grad von Ausdehnung annehmen, wodurch er in den Stand gesetzt wird, die Destillation zu erleiden. Diese Betrachtung aber muß uns über die Anzeigen, die man aus den Ergebnissen einer Destillation hernimmt, Behutsamkeit einflößen: es folgt daraus, daß Essigsäure oder eine verwandte Säure übergeht, keineswegs daß sie ganz gebildet in der Substanz, woraus man sie zieht, vorhanden war; eben so darf man, wenn man eine zusammengesetzte Säure durch die Destillation rectificirt, und dann in demjenigen, was in die Vorlage übergegangen ist, die Eigenschaften der Essigsäure antrift, nicht ohne Vorsicht den Schluß machen, daß die Natur der Säure vor der Destillation von gleicher Art war.

Eben jene Chemiker haben auch neuerlich gezeigt, daß die Ameisensäure nur eine Mischung von Essigsäure und Aepfelsäure sey *).

Die übrigen dreitheiligen Säuren können nicht nur dadurch in Essigsäure verwandelt werden, daß sie bei der Einwirkung der Hitze einen Theil der Kohle fahren lassen, und daß sich

*) Bulletin de la Société Philomatique.

diejenigen unter ihren Bestandtheilen, welche dieser Wirksamkeit weniger widerstehen, durch die Verflüchtigung abscheiden; sondern eben diese Verwandlung kann auch bei der Einwirkung eines Metalloxydes statt finden. Wenn man z. B. die Kleesäure mit sehr oxydirtem Mangan (Braunstein) behandelt, so erleidet sie eine Zersetzung, wobei sich Kohlensäure und Essigsäure bildet: die letzte verbindet sich alsdann mit dem Mangan, das auf die Stufe der Oxydation zurückgebracht wird, die zu seiner Verbindung mit dieser Art von Säure paßt. Ohne Zweifel müssen bei mehreren Gelegenheiten ähnliche Verwandlungen dreitheiliger Säuren durch die Metalloxyde erfolgen: man hat deren bis jetzt wenige beobachtet, aber man muß sie nicht aus dem Gesichte verlieren, wenn man die gegenseitige Wirksamkeit dieser Substanzen untersucht.

Wenn die Essigsäure, so lange sie frei ist, von der Hitze nicht zerlegt wird, so verhält es sich doch anders mit ihr, sobald sie an eine Grundlage gebunden ist: alsdann erträgt sie zwar, ohne sich zu verflüchtigen, einen stärkern Grad der Hitze, aber ihre flüchtigsten Bestandtheile scheiden sich aus und bilden ausdehnsamere Verbindungen, kohlensaures, und ein brennbares Gas, welches Kohlen-Hydrogen zu seyn scheint; (Anmerkung XX.) dabei bleibt ein Theil der Kohle getrennt zurück, und liefert einen Rückstand. Die Wirkungen dieser Zerlegung sind nach der Energie und nach der Natur der Grundlage verschieden, besonders wenn ein Oxyd dabei mitwirkt, und durch sein Oxygen dabei thätig ist: so erhält man bei dem essigsauren Blei eine entzündliche tropfbare Flüssigkeit, deren Eigenschaften wenig bekannt sind. *)

*) Rouelle, Tableau de l'Analyse chimique.

Die von mir angenommene Ausdehnung in den Bestandtheilen der Essigsäure, und die schwache Verknüpfung zwischen denselben, erklären die freiwillige Zersetzung des essigsauren Kali, die weit leichter erfolgt, als bei dem weinsteinsauren, und deren Resultat kohlensaures Kali ist, welches zugleich mit einer kleinen Menge einer öhlichtscheinenden Substanz verbunden ist. *)

Wenn man das essigsaure Kupfer der Destillation unterwirft, so verdampft das Wasser, und verläßt dieses Salz, ehe die Säure sich davon scheidet oder zersetzt: nachher zerlegt sich ein Theil der Säure, und reducirt das Oxyd, während ein anderer Theil in einem sehr verdichteten Zustande bey der Destillation übergeht; diesem hat man den Namen des radicalen Essigs gegeben.

330. Durch einigen Schein getäuscht **), hatte ich behauptet, daß sich die bei der Destillation aus dem essigsauren Kupfer erhaltene Säure durch besondere Eigenschaften von der gewöhnlichen Essigsäure unterscheide: man glaubte aus diesem Grunde eine Essigsäure und essichte Säure von einander unterscheiden zu müssen, und legte der ersteren einen größern Verhältnißtheil von Oxygen und ein ähnliches Verhältniß gegen die zweite bei, wie der Schwefelsäure und Phosphorsäure gegen die schweflichte und phosphorichte: dies war ein Auswuchs einer fruchtbaren und neuen Theorie.

Adet untersuchte diesen Gegenstand sorgfältiger: er zeigte 1) daß das Oxygen, welches das Oxyd bei der Destil-

*) Mémoires de l'Académie, 1782.

**) Mémoires de l'Académie, 1783.

lation des essigsauren Kupfers hergiebt, bloß auf die Erzeugung der Kohlensäure verwandt werde; nur ein sehr kleiner Theil desselben dient entweder dazu, Wasser zu bilden, oder wird vielmehr ein Bestandtheil des oxydirten Kohlen-Hydrogen-Gases, welches man neben der Kohlensäure findet: 2) daß die bei der Destillation des Kupfers erhaltene Säure auf keine wesentliche Art von der essichten verschieden ist, und mit den alkalischen Grundlagen keine wesentlich verschiedenen Verbindungen erzeugt: 3) daß man die für essicht gehaltene Säure, wenn man sie vermittelst der oxydirten Salzsäure mit mehreren Oxygen verbinden will, vielmehr zerstöre, als daß man ihr die Eigenschaften der Essigsäure geben sollte: 4) daß beide Säuren mit den Metallen durchaus gleiche Verbindungen liefern. Er schloß hieraus, daß ihre Verschiedenheit wahrscheinlich nur von der Wassermenge herrühre, die in der essichten Säure weit größer ist, als in der Essigsäure. Indessen hatte Adet einige Verschiedenheit zwischen den Verbindungen beider Säuren mit dem Kali und dem Natron bemerkt, und Chaptal zeigte, daß die essichte unter manchen Umständen Anzeigen von einer größern Menge Kohle gab, als die Essigsäure, vorzüglich wenn man sie beide mit Schwefelsäure behandelte *).

Endlich hat Darracq alle Ungewißheiten gehoben, die noch über diesen Gegenstand statt finden konnten **): er hat die meisten von Adet angegebenen Resultate bestätigt, und durch mehrere vergleichende Versuche gezeigt, daß beide Säu-

*) Annales de Chimie, Tom. XXVII.

**) Ebendaselbst, Tom. XLI.

ren einerley Verbindungen und bei ihrer Zerlegung einerley Erzeugnisse liefern; daß der einzige Unterschied zwischen beiden in einem kleinen Antheil schleimiger Substanz, die sich abscheidet wenn die als essicht betrachtete Säure in Verbindung tritt, und in einer größern Verhältnißmenge Wasser in der letztern bestehe: er hat sie in den Zustand der Essigsäure gebracht, indem er sie mehreremal über salzsaurem Kalk destillirte, welcher jedesmal einen Theil Wasser von ihr aufnahm, und alsdann konnte er aus dieser Säure und dem Weingeist, eben so wie aus der vom essigsauren Kupfer erhaltenen Essigsäure, Aether bilden. Es ist also außer Zweifel gesetzt, daß man die essichte Säure nicht von der Essigsäure unterscheiden darf, und daß man nur den letzteren Namen beibehalten muß.

Es liegt also an der Verwandtschaft der Essigsäure zum Wasser, und an dem geringen Unterschiede der Flüchtigkeit beider, daß man diese Säure nicht hinlänglich wasserfrei machen kann, um sie eben so stark zu verdichten, wie man sie aus dem essigsauren Kupfer erhält: das Gefrieren ist zur Abscheidung dieses Wassers nicht hinlänglich, weil die Essigsäure selbst, wie ich schon bemerkt habe, sammt dem Wasser gefriert, wenn die Temperatur so weit erniedrigt wird, wie es zur vollständigern Abscheidung des Wassers erforderlich wäre.

Westendorf hat ein Mittel angegeben, sich die Essigsäure ziemlich concentrirt zu verschaffen, wenn man nämlich das essigsaure Kali mit halb so vieler Schwefelsäure, dem Gewichte nach, destillirt. Lowitz hat dieses Verfahren vervollkommnet, und vermittelst desselben den höchsten Grad von

Concentration erhalten: zu diesem Behuf destillirt er 3 Theile essigsaures Kali mit 4 Theilen Schwefelsäure; alsdann hält die im Ueberschuß vorhandene Schwefelsäure das im essigsauren Kali vorhandene Wasser zurück, welches sonst bei der Destillation mit der Essigsäure übergegangen wäre: er destillirt diese bei der ersten Destillation erhaltene Säure zum zweitenmal mit essigsaurem Baryt, wodurch sie von der etwa darin enthaltenen Schwefelsäure befreit wird, und die Essigsäure ist hernach so sehr verdichtet, daß sie zu Krystallen anschießt *).

Zwei andere flüchtige Säuren, die Benzoë- und die Bernstein-Säure, scheinen zu ihrem Substrat ein flüchtiges Harz, oder vielmehr Oehl, zu haben; so daß sie sich leicht entzünden: ihre Acidität ist so schwach, daß die Eigenschaften ihrer Verbindungen schwer zu bestimmen sind, und daß man von denselben nur unvollkommne und selbst widersprechende Begriffe hat: man schreibt z. B. dem Benzoësauren Kalk eine ziemlich große Auflöslichkeit zu, und dennoch sagt man, das Kalkwasser liefere mit dem Benzoësauren Kali einen Niederschlag, ohne daß man die Ursachen dieser Abweichung angegeben hat.

Die Zusammensetzung der Benzoësäure würde eine besondere Aufmerksamkeit verdienen, nicht nur weil sie in mehreren harzigen Substanzen vorhanden ist; sondern vorzüglich weil sie sich, nach Scheele's Beobachtung, in dem Harn der Kinder und aller Pflanzenfressenden Thiere, und, nach den Beobachtungen Fourcroy's und Vauquelin's, in dem Wasser des Düngers befindet.

---

*) Journal de van Mons, No. IV.

Ich habe mir über die Zusammensetzung der dreitheiligen Säuren Muthmaßungen erlaubt, die man von den Folgerungen unterscheiden muß, die ich aus den Eigenschaften gezogen habe, wodurch sich diese Säuren auszeichnen, und welche durch die Erfahrung bewiesen sind.

Ich habe aus diesen letzten Betrachtungen die Eigenschaften der von ihnen erzeugten Verbindungen abgeleitet, vorzüglich in so fern sie von der Cohäsionskraft, die sich entweder in der Säure oder in der mit ihr vereinigten Grundlage befindet, und welche durch die bei der Verbindung bewirkte Verdichtung erhöht wird.

Zweites Kapitel.

Von der zootinischen oder Blau-Säure.

331. Der Verdichtungszustand bei den im vorigen Kapitel betrachteten Säuren ist keiner großen Veränderung fähig; so daß sie ihren Verbindungen Eigenschaften mittheilen, die man immer unter einander vergleichen kann, und die immer Aehnlichkeit mit denen der übrigen Säuren haben, deren Wirksamkeit von einer unmittelbaren oder von einer abgeleiteten Verwandtschaft herrührt, so lange sie keine Zersetzung erleiden. Anders verhält es sich mit der zootinischen Säure: ihre Constitution erleidet große Veränderungen, die einen bedeutenden Einfluß auf ihre Eigenschaften haben. Man kann sie in dieser Hinsicht mit der oxydirten Salzsäure vergleichen, doch mit dem Unterschiede, daß sie sich weit mehr von den Säuren entfernt, und nur bei einem Uebermaaß in ihrer Zusammensetzung den wirklichen Charakter derselben annimmt.

Die zootinische Säure erregte anfangs die Aufmerksamkeit der Chemiker nur durch die Eigenschaften des zootinsauren Eisens, dessen Entdeckung man dem Zufall verdankte. Macquer lehrte, den eigenthümlichen Grundbestandtheil desselben mit den Alkalien zu verbinden, und sie vermittelst derselben in andere Verbindungen hinüberzuschaffen; aber man hatte über ihre Bildung, und über ihre auszeichnenden Eigenschaften, nur grundlose Muthmaßungen: Scheele'n verdankt man die Mittel, sie für sich allein darzustellen, so wie die Kenntniß von ihren chemischen Eigenschaften in diesem Zustande, und von den meisten Verbindungen, deren sie fähig ist.

Da es mir scheint, als wenn die von Scheele entdeckten und die späterhin aufgefundenen Eigenschaften der zootinischen Säure in den chemischen Lehrbüchern nur unvollständig vorgetragen würden, und da man sich sogar in den neuesten Zeiten von diesen Verbindungen Vorstellungen gemacht hat, die meines Erachtens nicht durchaus richtig sind; so will ich sie etwas ausführlich hier anführen: dazu bewegt mich auch außerdem ihre besondere Wichtigkeit in den Künsten, und bei der Zerlegung der thierischen Substanzen, woraus sie erzeugt wird.

Scheele beobachtete, indem er die von Macquer herrührende Verbindung der zootinischen Säure mit Kali und Eisen, welche ich künftig nur zootinsaures Kali (Prussiate de Potasse) nennen werde, mit einer Säure vermischte, daß bei der Destillation dieser Mischung eine tropfbare Flüssigkeit überging, worin das färbende Grundwesen enthalten war, und daß während dieses Vorganges zootinsaures Eisen in der Re-

torte zurückblieb. Diese Flüssigkeit ändert die Pflanzenfarben gar nicht; wenn man sie mit den Alkalien verbindet, so neutralisirt sie dieselben nicht, wie andre Säuren; alle Säuren trennen sie aus dieser schwachen Verbindung, auch die in der Atmosphäre befindliche Kohlensäure, ist hierzu hinlänglich; es scheint sogar, daß die Auflösungskraft der atmosphärischen Luft sie abzuscheiden vermöge, denn die Alkalien unterdrücken nicht ganz ihren eigenthümlichen Geruch. Wenn man also auf diese Verbindung eine Säure gießt, so entweicht die Substanz, welche man zootinische Säure nennt, in Gasgestalt, und die Flüssigkeit bildet nun mit den Eisenauflösungen keinen blauen Niederschlag mehr, oder liefert ihn nur in geringer Menge. Wenn man die Flüssigkeit, welche die zootinische Säure und das Kali enthält, mit oxydirtem Eisen kochen läßt, oder wenn man ein wenig Eisenauflösung dazu thut, so verbindet sich das Oxyd mit der zootinischen Säure, und theilt ihr neue Eigenschaften mit: eine andere Säure treibt sie nicht mehr aus dieser Verbindung aus, wenn man nicht die Hitze dabei anwendet, oder die Mischung dem Lichte aussetzt.

In diesem Zustande tritt die zootinische Säure mit jeder Art von Alkali in Verbindung, wenn man dasselbe auf das zootinsaure Eisen einwirken läßt: Kali und Natron mit zootinischer Säure, und mit der schicklichen Verhältnißmenge Eisenoxyd gesättigt, schießen zu Krystallen an: das zootinsaure auf diese Art erhaltene Kali bildet gelbe Krystalle von octaëdrischer Form, woran die beiden entgegengesetzten Pyramiden parallel mit ihrer Grundfläche abgestumpft sind, woraus viereckige Tafeln entstehen, deren Ränder schräge zulaufen.

Die

Die Auflösung dieser Krystalle ändert nicht mehr die Farben der blauen oder gelben Papiere. Die zootinische Säure, welche ohne das Eisenoxyd nur die schwache Eigenschaft einer Säure zeigte, daß sie die Schwefelverbindungen niederschlug, und die Seifenauflösung trübte, hat also vermöge des Eisenoxydes einen weit kräftigern Charakter der Acidität angenommen; indessen besitzt sie immer besondere sie auszeichnende Eigenschaften, die vorzüglich von ihrer starken Einwirkung auf einige Oxyde herrühren.

332. Das Alkali vermag dem zootinsauren Eisen durch seine Einwirkung auf dasselbe, bei weitem nicht alle Zootinsäure zu entziehen; es erfolgt blos seine Vertheilung: das Eisenoxyd behält, nach der jedesmaligen Stärke des Alkali, eine ungleiche Verhältnißmenge von Zootinsäure bei sich, und bildet alsdann eine andere zootinsaure Verbindung von gelber Farbe, die mehr oder weniger ins Rothe fällt, und die man, im Gegensatz gegen das bisher betrachtete zootinsaure Eisen, eine zootinsaure Verbindung mit überschüssigem Eisen nennen könnte; allein dieses gelbe zootinsaure Eisen ist in der Verhältnißmenge seiner Bestandtheile sehr veränderlich. *)

Wenn man auf diese Verbindung eine Säure gießt; so erfolgt eine neue Vertheilung, wodurch wieder blaues zootinsaures Eisen erzeugt wird: die neue Säure nimmt einen Theil des Eisens auf, und läßt den andern als blaues zootinsaures Eisen zurück, das man hernach wieder durch Einwirkung eines Alkali in den Zustand des gelben bringen kann: durch eine Wechselfolge dieser entgegengesetzten Einwirkung, wird das zootinsaure Eisen völlig zerlegt.

*) Mémoires de l'Académie, 1787.

Das Alkali löset bei dieser Einwirkung auf die blaue Verbindung einen Ueberschuß des Eisenoxydes auf: daher bildet sich beim Zusatze einer Säure sogleich ein blauer Niederschlag. Da man sich dieser zootinsauren Alkalien bedient, um die Gegenwart des Eisens zu erforschen, so hat man mancherlei Mittel aufgesucht, um das Eisenoxyd abzuscheiden, welches man in dem zootinsauren Alkali als eine ganz fremde Beimischung ansah; allein man muß dasjenige Eisen, welches dieser Verbindung wesentlich ist, und sich durch eine Säure nicht ausscheiden läßt, von dem überschüssigen Eisen unterscheiden, welches durch die Säuren niedergeschlagen wird, und wodurch über das in einer Substanz auszumittelnde Eisen ein Irrthum entstehen kann. Das einfachste Mittel hiezu besteht, nach meiner Meinung, darin, daß man das bei einer ersten Krystallisation erhaltene zootinsaure Kali leicht calcinirt, oder vielmehr röstet; nachher schreitet man zu einer zweiten Krystallisation fort: die auf diese Weise erhaltenen Krystalle, kann man als unveränderlich in ihrer Zusammensetzung ansehen.

Scopoli hatte den Rath gegeben, eine Mischung des zootinsauren Kali mit einer Säure den Sonnenstrahlen auszusetzen; allein dadurch wird das zootinsaure Kali völlig zerlegt: das Licht wirkt hier, wie sonst die Hitze auf dem Siedepunkte; (I. §. 127. S. 205.) es schlägt sich zootinsaures Eisen nieder, und die überflüssige Zootinsäure verfliegt. Man muß also bemerken, daß selbst das aufs beste zubereitete zootinsaure Alkali einen blauen Niederschlag entläßt, sobald man Hitze darauf einwirken läßt, oder die frisch bereitete Mischung dem Lichte aussetzt: sonst kann man leicht in Irrthum gerathen.

Bei dem von mir vorgeschlagenen Reinigungsmittel erfolgt ein gelber Niederschlag, und eben derselbe bildet sich auch, wenn man die Auflösung der nicht gereinigten zootinsauren Alkalien aufbewahrt: er besteht aus einer zootinsauren Verbindung mit überschüssigem Oxyd, die man ebenfalls vermittelst einer Säure blau machen kann.

Auch die kohlensauren Verbindungen entziehen dem blauen zootinsauren Eisen seine Säure. Bergmann beobachtete es bei dem kohlensauren Kalk, und Fourcroy bei dem kohlensauren Talk und Baryt; wenn man aber solche Operationen allmählig auf einander folgen läßt, so ereignet es sich, daß das Eisenoxyd, welches die Grundlage des Rückstandes ausmacht, bei den letzten alle Kohlensäure an sich hält, und in der gebildeten zootinsauren Verbindung ist nichts mehr davon enthalten.

Man nimmt an, daß bei dem Niederschlagen einer Eisenauflösung, vermittelst eines zootinsauren Alkali, ein vollständiger Austausch eintrete, daß sich das Alkali mit der Säure verbinde, und die Zootinsäure dagegen mit dem Eisenoxyd in Verbindung trete; allein so verhält es sich nicht: obgleich das Alkali in einer weit grössern als in der erforderlichen Menge vorhanden ist, um z. B. die Säure des schwefelsauren Eisens zu sättigen, so enthält dennoch die oben aufschwimmende Flüssigkeit überschüssige Schwefelsäure; die ersten Aussüssungen zeigen ebenfalls noch Spuren von Acidität, und nach dem Verschwinden derselben enthält die Flüssigkeit dagegen zootinsaures Alkali, welches beym Hinzuthun einer Säure einen blauen Niederschlag liefert; kaum erhält man zuletzt durch sehr zahlreiche Aussüssungen eine Flüssigkeit, die völlig frei von zottinsaurem Alkali ist.

Hieraus folgt, daß das zootinsaure Eisen in seine Verbindung eine beträchtliche Menge zootinsaures Alkali aufnimmt, welches zu seiner Farbe nichts beiträgt, oder sie wenigstens nicht hervorbringt: daraus erklärt sich das beträchtliche Gewicht des zootinsauren Eisens — das vermittelst des zootinsauren Kali aus einer Auflösung dieses Metalls niedergeschlagen wird — im Vergleich mit dem Gewicht des in der Zusammensetzung befindlichen Oxyds. Bergmann hat beobachtet, daß die in 128 Theilen Berlinerblau befindliche Zootinsäure beinahe 218 Theile Kali zu sättigen vermochte; diese Menge Kali beträgt aber weit mehr, als zur Sättigung der Säure in dem schwefelsauren Eisen erforderlich ist, woraus sich 128 Theile zootinsaures Eisen bilden können.

333. Das bisherige zeigt: wie die Zootinsäure für sich selbst nur so schwach auf die Alkalien einwirkt, daß man sie deshalb nicht unter die Säuren rechnen könnte; wie sie durch das Hinzukommen des Eisenoxydes (und andere Oxyde können eben dieselbe Wirkung hervorbringen) weit mehr Aehnlichkeit mit einer Säure erhält; wie sie in diesem Zustande mit den Alkalien veränderliche Verbindungen zu bilden vermag, die man aber zu einem festen Zustande bringen kann, worin ihre Zusammensetzung der Einwirkung der Säuren widersteht, wenn man nicht Wärme und Licht dabei anwendet; wie endlich, bei der Zerlegung metallischer Auflösungen durch diese zootinsauren Verbindungen, kein bloßer Austausch der Grundlage erfolgt, sondern ein Theil des Alkali in die unauflösliche Verbindung eingeht.

In Ansehung der Verbindung der Zootinsäure mit dem Eisenoxyd sieht man, daß sie sich, nach dem Zustande der da-

bei wirksamen Kräfte, in ungleichen Verhältnißmengen bilden kann, nach welchen ihre Farbe und Eigenschaften verschieden sind, die man aber, obgleich nur unbestimmt, durch die Benennung des blauen und gelben zootinsauren Eisens unterscheiden kann.

334. Ein berühmter Chemiker, Proust, hat über den Oxydations-Zustand des Eisens, in der blauen Verbindung, eine Meinung vorgetragen, die man angenommen hat, und die mir durchaus nicht gegründet scheint. Proust hält nur zwei Oxydations-Stufen in den Auflösungen des Eisens für möglich, nemlich eine höchste und eine geringste; die Zootinsäure bildet, nach ihm, mit dem schwefelsauren Eisen, welches sich in dieser Verbindung auf der geringsten Oxydations-Stufe befindet, eine weiße zootinsaure Verbindung; und diese wird nur in sofern blau, als ihr Metall, vermittelst des Oxygens, das es kräftig aus der Athmosphäre anzieht, zu dem höchsten Zustande der Oxydation gelangt. *)

Ich habe zootinsaures Kali mit schwefelsaurem Eisen auf der geringsten Oxydations-Stufe gemengt, und habe beobachtet, daß das schwefelsaure Eisen seinen Geschmack behielt, ob es gleich mit einer beträchtlichen Verhältnißmenge von zootinsaurem Eisen gemischt war: ich habe etwas destillirtes Wasser hinzugethan, und sogleich erhielt die Mischung ein dunkles aber grünliches Blau; ein wenig Salzsäure gab ihr die volle blaue Farbe, ohne daß man hier, bei der Schnelligkeit des Vorganges, irgend eine merkliche Einwirkung der athmosphärischen Luft vermuthen kann.

---

*) Journal de Physique, T. XLIX.

Ich bereitete die weiße zootinsaure Verbindung in einem Glase, und ließ Schwefelsäure in den untern Theil des Gefäßes laufen; der ganze untere Theil, den die Schwefelsäure erreichen konnte, nahm ein schönes Blau an, während der obere Theil seine Weiße beibehielt; indessen finde ich in dem Aufsatze von Proust eine entgegengesetzte Behauptung: Die Schwefelsäure und Salzsäure, heißt es daselbst, auf das weiße zootinsaure Eisen gegossen, veranlassen in demselben keine Veränderungen; die Erfahrung muß zwischen uns beiden entscheiden.

Ich brachte die weiße zootinsaure Verbindung in ein kleines Fläschchen, füllte dasselbe mit Salzsäure, und pfropfte es augenblicklich zu; sie wurde vollkommen blau; mit der Schwefelsäure und der Phosphorsäure hatte der Versuch gleichen Erfolg.

Wer diese leichten Versuche wiederholt, wird es unstreitig nicht bezweifeln, daß das Eisen sich nicht auf der höchsten Oxydations-Stufe zu befinden brauche, um eine blaue Verbindung mit der Zootinsäure zu liefern, aber die Bildung und die Verschiedenheit des sogenannten weißen zootinsauren Eisens bedarf einer Erläuterung.

Wir werden bei der Abhandlung über die metallischen Auflösungen sehen, daß das schwach oxydirte Eisenoxyd weit fester an der Schwefelsäure hängt, als das stark oxydirte: das wenig oxydirte schwefelsaure Eisen wird daher durch das zootinsaure Kali nicht zerlegt; indessen äußern diese beiden Substanzen eine wechselseitige Einwirkung auf einander, welche sie von der geringen in ihnen enthaltenen Menge von Wasser trennt: vermehrt man aber diese Menge gehörig,

so wird die Einwirkung der Schwefelsäure so weit geschwächt, daß die Verbindung des Eisenoxyds mit der Zootinsäure zu Stande kommen kann; das Eisenoxyd ist sogar in dieser Verbindung verhältnißmäßig vorwaltend, wodurch sie das grünliche Ansehn erhält, das man vermittelst einer Säure wegschafft. Noch muß man bemerken, daß das sehr oxydirte schwefelsaure Eisen durch das nothwendige Uebermaß seiner Säure wirksam ist.

Gießt man auf eine weiße zootinsaure Verbindung eine Säure, so sucht sich dieselbe mit dem Alkali zu verbinden, und dadurch wird die Einwirkung der Zootinsäure auf das Eisenoxyd erhöht: die schweflichte und phosphorichte Säure, die nach einer größern Menge von Oxygen streben, und die Salzsäure, die den ihrigen nicht abtreten kann, bringen diesen Erfolg eben so gut hervor, wie die Säuren, die ihr Oxygen leicht fahren lassen.

Läßt man die weiße Substanz mit der Luft in Berührung, so verliert das schwefelsaure Eisen, in dem es sich stärker oxydirt, seine Eigenschaft, unmittelbar weißes zootinsaures Eisen zu bilden: der wahre Unterschied zwischen den schwefelsauren Eisen-Verbindungen in dieser Rücksicht, besteht also nur darin, daß die wenig oxydirte kein blaues zootinsaures Eisen liefert, wofern sie nicht mit einer gewissen Menge Wasser verdünnt ist; aber unter dieser einzigen Bedingung, sind sie sämmtlich zu deren Bildung tauglich.

Dennoch giebt es unter den blauen zootinsauren Verbindungen einige Verschiedenheit, nach dem Grade der Oxydation: diejenige, worin das Eisen wenig oxydirt ist, hat ein helleres Blau, und es schlägt sich nicht so schnell aus der

Flüssigkeit nieder: im feuchten Zustande, der Luft ausgesetzt, zieht es Oxygen aus derselben an, und oxydirt sich immer mehr; doch weiß ich nicht, ob es denselben Oxydations-Grad erreicht, wie dasjenige, das unmittelbar aus einem sehr oxydirten schwefelsauren Eisen gebildet ist, oder ob die Oxydation auf einem gewissen Punkte stehen bleibt.

335. Wir haben eben gesehen, daß die Zootinsäure in dem gewöhnlichen zootinsauren Kali den größten Theil ihrer Wirksamkeit dem Eisenoxyde verdankt: diese starke Einwirkung der Zootinsäure auf die Oxyde beschränkt sich nicht auf das Eisenoxyd; aber sie ist bei den verschiedenen Oxyden sehr ungleich, so daß man noch nichts allgemeines über diesen Gegenstand möchte festsetzen können.

Auf das Quecksilber-Oxyd wirkt die Zootinsäure so stark, daß das zootinsaure Eisen durch das oxydirt-salzsaure Quecksilber zerlegt und seine Farbe vertilgt wird; die nähern Umstände dieser von Scheele beobachteten Zerlegung sind noch nicht bekannt.

Das rothe Quecksilber-Oxyd zerlegt mit Leichtigkeit das zootinsaure Eisen, und bildet mit der Zootinsäure eine auflösliche Verbindung, woraus man prismatische, tetraëdrische Krystalle erhält. Diese Verbindung wird weder durch Kalk, noch durch Kali und Natron, noch durch Salzsäure zersetzt; wohl aber durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Eisen, welches, anstatt das Wasser zu zersetzen, dem Quecksilber das Oxygen entzieht, wo dann die frei gewordene Zootinsäure bei der Destillation übergeht und ein wenig Schwefelsäure mit sich fortreißt: um sie davon zu reinigen, unterwirft man die erhaltene Flüssigkeit einer zweiten Destillation,

und setzt ein wenig Alkali hinzu, wodurch die Schwefelsäure zurückgehalten wird. Dieses Verfahren hat Scheele am zuträglichsten gefunden, um die Zootinsäure rein zu erhalten, weil bei dem gewöhnlichen zootinsauren Kali ein großer Theil dieser Säure von dem Eisenoxyd zurückgehalten wird, und damit blaues zootinsaures Eisen bildet.

Scheele hat theils diese reine Säure, theils ihre Verbindung mit dem Kalk zu mancherley Versuchen mit den Oxyden und metallischen Auflösungen angewandt, aus welchen hervorgeht, daß sie auf einige dieser Oxyde weit kräftiger einwirken, als die stärksten Säuren; allein es wären darüber noch neue Aufklärungen erfoderlich: ich werde mich darauf einschränken, einige seiner Resultate hier beizubringen.

Die kräftigste Einwirkung zeigte die Zootinsäure auf die Oxyde des Quecksilbers, Eisens, Goldes, Silbers und Kupfers: das darin aufgelößte Silberoxyd wird weder durch das salzsaure Ammonium, noch durch die Salzsäuren niedergeschlagen. Der in einer schwefelsauren Kupferauflösung von ihr gebildete Niederschlag lösete sich im Ammonium auf, ohne eine Farbe anzunehmen; sie kann sogar den anfangs bewirkten Niederschlag wieder auflösen, und eben so verhält es sich bei dem Silber: das Gold schlägt sie weiß nieder, wenn man aber zu viel von ihr hinzuthut, so lößt sich der Niederschlag wieder auf, und diese Auflösung ist farbenlos, wie Wasser; der Niederschlag ist in den Säuren nicht auflöslich.

Die Zootinsäure ist sehr geneigt, dreifache Salze zu bilden, wie ich es schon in Ansehung des zootinsauren Eisens angemerkt habe, worin viel Kali enthalten ist. So entwickelt die Salzsäure aus dem zootinsauren Quecksilber einen Theil

Zootinsäure, und der Rückstand krystallisirt nadelförmig; diese Verbindung wird durch Alkalien und Kalkwasser weiß niedergeschlagen. Bei der Mischung des zootinsauren Kali mit einer Auflösung des salpetersauren Baryts bildeten sich Krystalle, die mir aus zwei Salzen zu bestehen schienen, und die folglich ein weniger auflösliches Salz ausmachen müssen, als ihre Bestandtheile: wenn die Baryt-Auflösung bis zu einem gewissen Grade mit Wasser verdünnt ist, so erfolgt kein Niederschlag. Auch bei der schwefelsauren Alaunerde habe ich einen Niederschlag erhalten, und Chenevix hat diese Eigenschaft der zootinsauren Alkalien, daß sie die Alaunerde niederschlagen, bei Zerlegungen angewandt *); allein man müßte noch die Zusammensetzung dieses Niederschlags untersuchen, wenigstens wenn man die Menge der darin befindlichen Alaunerde aus seinem Gewichte beurtheilen wollte.

– Henry hat Versuche angestellt, aus welchen sich zu ergeben scheint, daß sich, bei der Mischung des Baryts, oder einer Auflösung desselben in einer Säure, mit einem zootinsauren Alkali, nach und nach ein zootinsaurer Baryt bildet und niederschlägt; allein man müßte noch vollständiger beweisen, daß dieser Niederschlag nicht, wie ich geglaubt hatte, ein zusammengesetztes Salz sey.

Er schließt aus seinen Versuchen, die Zootinsäure habe eine stärkere Verwandtschaft gegen den Baryt, als gegen das Kali, der Baryt schlage sich, vermöge einer doppelten Zerlegung, in Verbindung mit der Säure nieder, die er den zootinsauren Alkalien entziehe, und er zeige auch hiedurch eine

---

*) Philos. Transact. 1802.

Aehnlichkeit mit metallischen Substanzen; ein Gedanke, den schon mehrere Chemiker gehabt haben.

Guyton zeigt, daß dieser Austausch der Grundlagen keineswegs den metallischen Charakter bezeichne, und erklärt ihn durch ein Uebergewicht der trennenden Verwandtschaften *).

Die Zootinsäure, mit dem Eisen-Oxyd verbunden, scheint mir unter diesen verschiedenen Umständen ähnliche Erscheinungen zu zeigen, wie die übrigen Säuren, deren weniger auflösliche Verbindungen sich, nach dem jedesmaligen Zustande der chemisch auf sie einwirkenden Substanzen, entweder bilden, oder trennen.

Die Verbindung des Baryts mit der Zootinsäure entzieht daher, weil sie weniger auflößlich ist, den übrigen Verbindungen mit derselben, diese Säure, wenigstens bis auf einen gewissen Punkt, besonders wenn sich die Substanzen in neutralem Zustande befinden: allein dieser Erfolg entspricht ihrer Unauflöslichkeit, die nicht uneingeschränkt ist, weshalb der Niederschlag bei einer gewissen Menge Wasser nicht statt findet.

Wenn die Zootinsäure mit einer erdigen Grundlage und der Kohlensäure in eine dreifache Verbindung getreten ist; so bewirkt ein neuer Zusatz dieser Grundlage einen kohlensauren Niederschlag: und wenn man, wie Henry gethan hat, kohlensaures Kali zu einer Auflösung des zootinsauren Baryts hinzuthut, so schlägt sich kohlensaures Baryt nieder, und es bleibt zootinsaures Kali übrig, welches hernach durch den Baryt zerlegt werden kann. Bei allen diesen Erscheinungen

*) Annales de Chimie, Tom. XLIII.

aber muß man die Neigung der Zootinsäure zu dreifachen Verbindungen nicht aus den Augen verlieren.

336. Bei der Vermischung der oxydirten Salzsäure mit der Zootinsäure, wird die erste wieder zu bloßer Salzsäure, und die zweite erhält einen weit stärkeren Geruch, und scheint flüchtiger geworden: sie hat nicht die Eigenschaft erhalten, sich besser mit den Alkalien zu verbinden, sie scheint dieselbe sogar in einem geringeren Grade zu besitzen; denn Kali, Natron und Kalk schwächen bloß ihren durchdringenden Geruch, ohne ihn aufzuheben. Sie bildet, in diesem Zustande, mit den Eisenauflösungen nicht den blauen, sondern einen grünen Niederschlag, wenn nemlich die Flüssigkeiten hinlänglich dazu concentrirt sind; denn diese zootinsaure Verbindung ist auflöslich.

Am Lichte wird dieser Niederschlag blau, aber im Dunkeln behält er seine grüne Farbe: man macht ihn in einem Augenblicke blau, wenn man schweflichte Säure darauf gießt. Auch erhält man einen blauen Niederschlag, wenn man ein wenig schweflichte Säure mit der oxydirten Blausäure vermischt, ehe man sie zum Niederschlagen anwendet.

Wenn man grünes schwefelsaures Eisen in die oxydirte Salzsäure thut, und eine Auflösung von blausaurem Kali darauf gießt; so löset sich der ebenfalls sich bildende grüne Niederschlag wieder auf: man kann alsdann den blauen Niederschlag vermittelst der schweflichten Säure, oder vermittelst des schwefelsauren Eisens, oder auch dadurch erhalten, daß man bloß Eisen hinzuthut; so daß das Oxygen, welches die Eigenschaften der Zootinsäure abändert, nur schwach an ihr hängt, und ihr leicht entzogen werden kann.

337. Bei der Destillation einer zootinsauren Verbindung, bildet sich Ammonium und Kohlensäure, aber kein Oel. Diese Erzeugnisse berechtigen schon zu dem Schlusse, daß Azot, Hydrogen und Kohlenstoff in der Zootinsäure enthalten seyen.

Aus dieser Zusammensetzung erklären sich die zu ihrer Entstehung erfoderlichen Umstände. Sie erzeugt sich beim Glühen thierischer Stoffe mit den Alkalien: diese Stoffe liefern die drei zu ihrem Entstehen erforderlichen Bestandtheile; die Kohlen thierischer Stoffe haben eben dieselbe Eigenschaft, woraus sich ergiebt, daß sie, ungeachtet der Einwirkung des Feuers, noch Stickstoff in sich zurück halten. Die gewöhnlichen Kohlen, mit den Alkalien geglüht, liefern sie gar nicht, oder nur in einer so geringen Menge, daß man es dem kleinen Antheil von thierischer Substanz, der sich in den meisten Pflanzen befindet, beimessen kann: wenn man aber in diese erhitzte Mischung salzsaures Ammonium bringt, wie Scheele gethan hat, so bildet sich Zootinsäure.

Man braucht die thierischen Substanzen nicht gerade mit den feuerbeständigen Alkalien zu behandeln, um Zootinsäure zu erzeugen. Scheele hat dieselbe in der Flüssigkeit gefunden, die er aus der Destillation des Hirschhorns und Ochsenblutes erhielt.

Die Zootinsäure hat in dem Zustande, worin sie durch die oxydirte Salzsäure versetzt wird, und worin sie mit dem Eisen einen grünen Niederschlag bildet, die Eigenschaft, sich in Ammonium zu verändern, wenn man sie mit einem feuerbeständigen Alkali, oder mit Kalk vermischt; indem sich, sobald man diese Mischung gemacht hat, eine Menge alkalischen Dunstes entwickelt, und der Geruch der Zootinsäure auch nicht wieder

kommt, wenn man hernach eine Säure hinzugießt: dieß beweißt, daß sie zerstört ist; aber es entwickelt sich dann Kohlensäure.

Ich habe aus diesen Thatsachen geschlossen, daß die Zootinsäure kein Oxygen enthalte; wenn sie aber dasselbe aus der oxydirten Salzsäure aufgenommen habe, so sey die Gegenwart eines Alkali hinreichend, damit sich Kohlensäure und Ammonium an ihrer Stelle bilden; daß ferner, wenn man eine Verbindung der Zootinsäure mit einem Metall, oder mit einem Oxyd destillire, das von dem Metall entbundene Oxygen eben denselben Erfolg hervorbringe, als derjenige, der in dem vorher erwähnten Versuch von der oxydirten Salzsäure abgetreten wird, und daß dadurch das Metall mehr oder weniger reducirt werde. In der That findet sich, nach Scheele's Bemerkung, bei der Destillation des zootinsauren Kupfers, das Oxyd in den metallischen Zustand zurückversetzt. Es ist wahrscheinlich, daß sich bei dieser Destillation oxydirtes Kohlen-Hydrogen bilde. Scheele erzählt, daß sich der Dunst einer Vorlage bei der Destillation eines zootinsauren Kali mit Schwefelsäure, durch die Annäherung eines Lichts entzündet habe. Sollte die Zootinsäure selbst diese Eigenschaft besitzen? Er sagt, es sey ihm dies nicht gelungen, im gasförmigen Zustande.

Fourcroy hat der von mir geäusserten Meinung, über die Bestandtheile der Zootinsäure, eine von ihm gemachte Beobachtung entgegengestellt. Bei der Destillation thierischer Stoffe mit Salpetersäure, hat er Zootinsäure erhalten, und schließt daraus, die Salpetersäure habe Oxygen hergeben müssen, welches er deshalb als einen zu ihrer Bildung nothwen-

digen Bestandtheil ansieht: mir aber scheint die Erzeugung durch Salpetersäure, für die Zootinsäure, eben so wenig einen Oxygengehalt zu beweisen, als für das Ammonium, worin man doch kein Oxygen vermuthet, und welches bei vielen Gelegenheiten ebenfalls durch die Einwirkung der Salpetersäure erzeugt wird. Die Eigenschaften der Zootinsäure selbst können keinen Beweis für ihren Gehalt an Oxygen abgeben; denn die Substanz, womit sie nach ihren Eigenschaften die meiste Aehnlichkeit hat, das Schwefel-Hydrogén enthält gewiß kein Oxygen. (289)

Mir scheint es schwierig, das Daseyn des Oxygens in einer Substanz anzunehmen, deren Bestandtheile, wie das Hydrogen und der Kohlenstoff, so sehr geneigt sind, mit demselben zu eignen Verbindungen zusammen zu treten, und die einen beträchtlich hohen Grad von Hitze erleiden kann, ohne zersetzt zu werden; indessen liefern diese Betrachtungen keinen strengen Beweis, und man muß ein entscheidendes Urtheil darüber bis dahin aufschieben, daß man die Zootinsäure, unverbunden mit irgend einer andern Substanz, vollständig und genau zerlegt hat. Die Ungewißheit über diesen Punkt wird durch die folgenden Bemerkungen noch erhöht; indessen werde ich meine nachfolgenden Erklärungen der Hypothese gemäß einrichten, daß kein Oxygen darin vorhanden sey; die sich aber leicht gehörig würden abändern lassen, wenn das Daseyn desselben in ihr erwiesen würde.

338. Um sich die Bildung der Zootinsäure begreiflich zu machen, muß man entweder annehmen, daß sie mitten in einer sehr großen Hitze, in Verbindung mit dem Alkali, unzersetzt bestehen kann; oder auch, daß sie nur in dem Augen-

blicke erzeugt werde, wo man die azothaltige Kohle und das Alkali, die in gegenseitige Verbindung getreten sind, befeuchtet, so wie das Schwefel-Hydrogen der Schwefel-Alkalien sich in der That nur in dem Augenblicke bildet, wo die Schwefel-Verbindungen sich mit dem Wasser vereinigen. Unter azothaltigter Kohle verstehe ich solche, die man aus thierischen Substanzen erhalten hat, oder die mit dieser gleiche Eigenschaften besitzt, weil sie eben wegen ihres Azotgehalts andere Erscheinungen, als die gewöhnliche Kohle, hervorbringt.

Diese zweite Voraussetzung dünkt mir bisweilen wahrscheinlicher als die erste: in der That wird eine zootinsaure Verbindung zersetzt und Zootinsäure frei, wenn man sie einer auch geringeren Hitze aussetzt, als zu dem Glühen, wobei sie sich erzeugt hat, erforderlich gewesen ist; sie hätte also jenen hohen Grad der Glühhitze nicht ertragen können, wenn sie schon vorher ganz gebildet vorhanden gewesen wäre.

Wenn man das Alkali mit einer thierischen Substanz gegeglüht hat, und hernach ins Wasser bringt, so entwickeln sich augenblicklich Ammonium-Dünste; und wenn man die Flüssigkeit destillirt, so geht eine beträchtliche Menge Ammonium über: man kann nicht glauben, daß dieses Ammonium vor der Einwirkung des Wassers vorhanden war, und durch die Kohle und das Alkali vorher gebunden wurde, um sich hernach mit der größten Leichtigkeit von ihnen zu trennen: nothwendig hat es durch die Einwirkung des Wassers selbst erst hervorgebracht werden müssen; darüber kann in Rücksicht seiner kein Zweifel obwalten.

Die Flüssigkeit, welche man beim Auslaugen der mit Alkali geglühten azothaltigen Kohle bekommt, enthält Schwefel-

Hydrogen

Hydrogen. Da es nun bewiesen ist, daß sich dieses nur bei der Einwirkung des Wassers bildet: so hat man hier zwei Substanzen von ähnlicher Zusammensetzung, die nur durch die Mitwirkung des Wassers erzeugt worden seyn müssen.

Es scheint mir, das Alkali fange damit an, die Kohle aufzulösen, und hiezu bedarf es eines starken Feuers: in dieser Kohle befindet sich Schwefel, es bildet sich eine Schwefelverbindung, und wenn diese mit dem Wasser in Berührung gesetzt wird, so erzeugt sich eine Verbindung der Schwefelsäure mit dem Alkali, und des Schwefels mit Hydrogen.

Die Kohle enthält Stickstoff, der vermöge der Mitwirkung des Wassers, die Entstehung des Ammoniums und der Zootinsäure veranlaßt.

Das Hydrogen des Wassers bildet das erste mit einem Theile des Stickstoffs, und ein anderer Theil des letzten verbindet sich mit dem Kohlenstoff und dem Hydrogen, um die Zootinsäure zu erzeugen: die Verhältnißmengen dieser beiden Verbindungen, müssen nach, nicht wohl zu bestimmenden Umständen, verschieden seyn; indessen hält ein großer Theil der aufgelöseten Kohle das Oxygen des Wassers an sich, und bildet damit Kohlensäure, die mit dem Alkali in Verbindung bleibt, wodurch die Einwirkung des Alkali nun auf die Zootinsäure und die Kohlensäure, auf das Schwefel = Hydrogen und auf die Schwefelsäure vertheilt wird.

Die in der Zootinsäure gefundenen Eigenschaften erlauben uns nicht, sie den Säuren beizuordnen: wenn ihre Einwirkung nicht durch die Hülfe der Oxyde unterstützt wird, so hat sie gegen die alkalischen Stoffe nur eine schwache Verwandtschaft, die weit davon entfernt ist, jene Sättigung und jenen

Neutralisations-Zustand widerstreitender Eigenschaften hervorbringen zu können, worin, nach meiner Meinung, der auszeichnende Character der Acidität besteht. (I. §. 37. S. 72.)

Man kann ihr also den Namen einer Säure nur vermöge eines erweiterten Sprachgebrauchs beilegen, welcher sich durch seine Bequemlichkeit zur Bezeichnung ihrer gewöhnlich sehr zusammengesetzten Verbindungen rechtfertigen läßt. Am meisten scheint sich diese Substanz durch ihre kräftige Einwirkung auf die Oxyde und durch die Eigenschaft auszuzeichnen, daß sie mit denselben kräftige Verbindungen liefert; aber die Oxyde zeigen in dieser Rücksicht eine große Verschiedenheit, und es würde bei dem jetzigen Zustande unserer Kenntnisse nichts leichtes seyn, die Bedingungen zu bestimmen, von welchen diese ungleiche Wirksamkeit abhängt.

Vermittelst der Oxyde erhält die Zootinsäure Eigenschaften, wodurch sie den Säuren bei weitem ähnlicher wird. Gewöhnlich erhält sie diese Veränderung durch das Eisen-Oxyd; aber einige andere vermögen eben dieselbe Wirkung hervorzubringen, und Scheele führt als solche die Oxyde des Goldes, Kupfers und Silbers an: durch die Einwirkung des Oxyds erhält sie eine grössere Verdichtung, und äussert eine abgeleitete Verwandtschaft, welche gänzlich von ihrer sonst eigenthümlichen verschieden ist: man kann muthmaßen, daß das Oxyd selbst, oder vielmehr dessen Oxygen, vermöge der Auflößlichkeit, die das Oxyd bekommt, und vermöge der vertheilten Einwirkung des Metalls auf dieses Oxygen und auf die Zootinsäure, vorzüglich dieser Verbindung jene Eigenschaften mittheile, wodurch sie den Säuren näher kommt.

Wie dieß auch sey, so haben wir gesehen, daß die zootinsauren Verbindungen, und besonders die mit dem Eisen, nicht auf zwei äusserste Stufen der Oxydation beschränkt sind; sondern, daß sie in dieser Rücksicht die allgemeinen Gesetze der Verbindung befolgen, daß sie sich bilden und trennen, sobald die entgegengesetzten Kräfte ihrer Wirksamkeit nachgeben können, und daß sie, in Ansehung des Verhältnisses ihrer sämmtlichen Bestandtheile, alle die Verschiedenheiten annehmen können, deren Entstehung nicht durch die vermöge der Umstände bestimmten chemischen Wirksamkeit verhindert wird: man muß übrigens die Leichtigkeit, womit die Zootinsäure dreifache Verbindungen zu bilden vermag, nicht aus den Augen verlieren.

Drittes Kapitel.

Von der Gallus-Säure.

---

339. Die Gallus-Säure würde durch ihre Eigenschaften als Säure keine besondere Aufmerksamkeit verdienen, wenn sie nicht durch ihre Einwirkung auf die metallischen Oxyde für die Künste und Gewerbe wichtig wäre, und wenn nicht die Kenntniß ihrer Verhältnisse zu dem von Seguin entdeckten Gerbestoff dazu diente, manches Verfahren bei denselben aufzuklären und zu leiten; allein mit diesem Gegenstande werde ich mich besonders in einem andern Werke beschäftigen; hier werde ich bloß die auszeichnenden Eigenschaften der Gallus-Säure untersuchen.

Wenn man die Gallus-Säure nach Scheele's Verfahren, das heißt durch den Aufguß von Wasser auf Galläpfel, und durch die von selbst erfolgende und langsame Verdunstung bereitet, so hat sie nur schwache Eigenschaften einer Säure: indessen bildet sie unauflößliche oder schwer auflößliche Salze mit dem Kalk, dem Baryt und dem Strontian, aber sie ist auflößlicher im Alkohol als im Wasser. Scheele hat auch ein ähnliches Salz erhalten, welches sich bei der sehr langsam und vorsichtig angestellten Destillation sublimirt, und welches in einer ziemlich beträchtlichen Menge blättriger, weißer und durchsichtiger Krystalle bestand: diese Krystalle aber haben einen andern Geschmack, und besitzen überhaupt nicht ganz dieselben Eigenschaften, sie müssen daher nicht mit der vorigen Säure verwechselt werden; allein sie beweisen schon, daß die Gallus-Säure in ihrer Zusammensetzung sich keineswegs gleich bleibt.

In der That erleidet die im Wasser aufgelößte Gallus-Säure allmählig eine Zerlegung: wenn man sie rasch destillirt, so zersetzt sie sich fast ganz und läßt viel Kohle zurück: wenn man die Auflösung des Goldes und Silbers durch diese Säure niederschlägt, so nehmen die niedergeschlagenen Oxyde den metallischen Zustand wieder an.

Die Gallus-Säure erleidet also leicht Veränderungen in ihrer Zusammensetzung, und der überflüssig darin enthaltene Kohlenstoff muß ihr bei der Zerlegung das Ansehen einer Substanz geben, welche verbrannt oder worin die Kohle vorherrschend geworden ist.

340. Proust hat auf die Verbindungen der Gallus-Säure mit dem Eisen-Oxyd eben dieselben Grundsätze an-

gewandt, die er bei den zootinsauren Verbindungen angenommen hat. Nach ihm kann sich die Gallus = Säure nur alsdann mit dem Oxyd eines schwefelsauren Eisens vereinigen, wenn dasselbe im höchsten Grade oxydirt ist. Er merkt an, daß eine Mischung der Gallus = Säure, oder ein Aufguß von Galläpfeln mit der Auflösung des grünen schwefelsauren Eisens keine Farbe annehme, und an der Oberfläche nur durch die Berührung mit der Luft geschwärzt werde: allein dieser Meinung kann ich, eben so wenig, wie den Gedanken eben desselben Chemikers über die Verbindungen der Zootinsäure, beistimmen.

Wenn man das grüne schwefelsaure Eisen mit einem Aufguß von Galläpfeln vermischt, so entsteht freilich keine schwarze Farbe, auch bekommt diese Mischung wirklich, wenn man sie der Luft ausgesetzt läßt, nach und nach jene Farbe, und diese pflanzt sich von der Oberfläche in die übrige Flüssigkeit fort; und diese Erscheinung rührt in der That von der Aufnahme des Oxygens her: aber man darf nur die ungefärbte Mischung mit vielem destillirtem Wasser verbinden, und sogleich nimmt sie eine schwarze Farbe an. Man kann diese Veränderung nicht dem im Wasser enthaltenen Oxygen zuschreiben; denn das Eisen müßte fast doppelt soviel davon aufnehmen, als es im Zustande des schwarzen Oxydes enthält, um in den Zustand des rothen Oxydes überzugehen, und das destilirte Wasser kann ihm so vielen nicht liefern; aber man kann jener Meinung noch unwiderleglichere Beweise entgegenstellen.

Man darf nur ein wenig Alkali hinzuthun, und sogleich färbt sich die Mischung ohne Berührung der Luft: man thue in ein mit der Mischung angefülltes Gefäß ein wenig Eisen-

feile; so färbt sie sich schnell, und wenn man den Kork aus der Flasche zieht, so entwickeln sich daraus einige Blasen, die ohne Zweifel Hydrogengas sind.

Wenn man in einer Retorte gepulverte Galläpfel sieden läßt, wie Delaval und Priestley gethan haben; so entwickelt sich Hydrogengas, und es löset sich Eisen auf, welches eine schwarze Flüssigkeit, eine wahre Tinte bildet: das Eisen hat bei diesen Vorgängen nicht in den Zustand des rothen Oxyds übergehen können, und dennoch hat es eine schwarze Verbindung geliefert.

Eine Auflösung von sehr wenig oxydirtem Eisen durch Essigsäure, bildet unmittelbar mit den Galläpfeln eine schwarze Farbe.

Man kann also nicht behaupten, das Eisen müsse sich in dem Zustande des rothen Oxyds befinden, um sich mit der Gallus-Säure zu verbinden; allein es kann mit ihr nicht den Niederschlag bilden, von welchem die schwarze Farbe herrührt, so lange es sich in dem Zustande des grünen schwefelsauren Eisens befindet, weil in diesem Zustande die Schwefelsäure zu viel Gewalt über dieses Oxyd hat, und es zu stark an sich hält: aus eben demselben Grunde kann das zootinsaure Kali kein blaues zootinsaures Eisen hervorbringen, wie wir vorher gesehen haben. Man schwäche aber nur die Einwirkung der Schwefelsäure durch eine hinlängliche Menge Wasser, und beide Verbindungen finden statt: das Kali bringt in Rücksicht auf die Gallus-Säure eine ähnliche Wirkung hervor, wie eine Säure bei dem zootinsauren Kali: auch das Eisen schwächt, durch seine Einwirkung auf die Schwefelsäure, deren Anziehung gegen das mit ihr verbun-

dene Oxyd, so daß sich dieses inniger mit der Gallus-Säure verbinden kann. Eine stärkere Oxydation ist der Vereinigung der Schwefelsäure mit dem Eisenoxyd nachtheilig, und dadurch befördert sie seine Verbindung mit der Gallus-Säure.

Indessen liefert das höchst oxydirte Eisen ein dunkleres Schwarz, als das weniger oxydirte: ich habe von dieser Erscheinung an einem andern Ort eine Erklärung gegeben *), die ich aber nur als eine unsichere Vermuthung vortrage. Die Gallus-Säure enthält, wie man vorzüglich bei ihrer Destillation sieht, sehr viel Kohle, und ist sehr geneigt, durch die Einwirkung des Oxygens jene leichte Verbrennung zu erleiden, wodurch sie vermöge des Uebergewichts, welches die Kohle dabei erhält, zu einer mehr oder weniger dunkelen Farbe übergeht: sie kann also diese Verbrennung durch die Einwirkung des höchstoxydirten Eisens eben so erleiden, wie durch die Einwirkung des Silber- und des Gold-Oxydes, welches sie reducirt, oder auch der oxydirten Salzsäure, durch welche aus dem Galläpfel-Aufguß eine kohlichte Materie niedergeschlagen wird. Das rothe Oxyd muß dadurch in den Zustand des schwarzen Oxyds übergehen; so daß die Gallus-Säure mit dem, durch den Zustand, worin es sich befindet, schwarz gewordenen Oxyde gemeinschaftlich die hervorgebrachte dunkle Farbe bildet, während sie gar nicht, oder doch weniger, durch das minder oxydirte Eisen des grünen schwefelsauren Eisens in ihrer Mischung verändert wird.

Eine zu starke, oder zu anhaltende Einwirkung des Oxygens zerstört zuletzt die Gallus-Säure gänzlich, so daß sie das Eisen-Oxyd allein läßt, welches man alsdann durch Galläpfel,

*) Elémens de l'Art de la Teinture, Tom. I.

und vorzüglich durch eine alkalische zootinsaure Verbindung, wie Blagden gezeigt hat, von neuem färben kann.

Die Gallus-Säure ist an und für sich wenig auflöslich, und bildet mit den erdigen Grundlagen unauflösliche Salze: von eben dieser Eigenschaft scheint es mir herzurühren, daß sie die Oxyde aus ihrer Auflösung niederschlägt. Da aber ihre Einwirkung schwach ist, so kann sich der Niederschlag in der Tinte nicht abscheiden, und bleibt durch die Einwirkung einer andern Säure darin schwebend, so daß er sich nur durch seine Farbe verräth: schwächt man indessen die Einwirkung dieser Säure durch eine große Menge Wasser, so fällt der Niederschlag zu Boden, und auf diesem Wege haben Lewis und Monnet aus dieser Verbindung die kleinen Theilchen abgeschieden, wodurch in der Tinte und bei der schwarzen Farbe die Schwärze verursacht wird.

Man sieht hieraus, warum die Phosphor-Säure und die Arsenik-Säure, wenn man sie einer Auflösung von Galläpfeln beimischt, mit den Eisenauflösungen keine schwarze Farbe geben, da doch die übrigen Säuren, die mit diesem Metall nicht unauflösliche Salze bilden, dieselbe erzeugen: weil nemlich die Verbindung der ersten unauflöslicher ist, als die Verbindung der Gallus-Säure, und sich weiß niederschlägt.

Die Säuren lösen, mehr oder weniger leicht, die schwarzen Theilchen auf, und berauben sie ihrer Farbe; aber sie kommt wieder zum Vorschein, wenn man dieselben mit einem Alkali sättigt, und diese Auflösung hat daher Aehnlichkeit mit der Mischung des grünen schwefelsauren Eisens und der Gallus-Säure.

Vierter Abschnitt.

Von den Alkalien und Erden.

Erstes Kapitel.

Von dem Ammonium.

341. Unter den Alkalien kann man die Flüchtigkeit nur dem Ammonium allein zuschreiben: nicht als wenn das Kali und Natron von dieser Eigenschaft gar nichts besäßen; es giebt sogar Umstände, wo man dieselbe in Betracht ziehen muß; allein sie zeigt sich niemals an ihnen, wenn sie sich im tropfbaren Zustande befinden, und sie unterscheiden sich in dieser Rücksicht von dem Ammonium so sehr, daß man sie mit Recht feuerbeständig nennt, um aus dem Gegensatze dieser Eigenschaften die davon herrührenden Erscheinungen abzuleiten, die man aber sorgfältig von denen unterscheiden muß, die auf dem Sättigungs-Vermögen beruhen.

Ferner ist das Ammonium das einzige Alkali, dessen Zusammensetzung man kennt: es ist daher schicklich, es unter diesen beiden Gesichtspunkten besonders zu betrachten, und die übrigen Alkalien als einfach, oder unzerlegt, anzusehen; denn wie es sich auch mit ihrer Zusammensetzung verhalten mag, so hat dieselbe doch auf die Erscheinungen, die man bis jetzt genau zergliedert hat, keinen Einfluß.

So lange das Ammonium, vermöge einer abgeleiteten Verwandtschaft, wirksam ist, unterscheidet es sich von den übrigen Alkalien nur durch seine Flüchtigkeit; es besitzt aber ein weit größeres Sättigungs-Vermögen, als die übrigen Alkalien (I. §. 88. S. 140.); indessen liegt in seiner natürlichen, und besonders in seiner durch die Wärme noch erhöhten Flüchtigkeit eine Kraft, welche seiner Verbindungskraft widerstrebt. Seine Spannung beträgt bei 10° R. des Thermometers 7",2, wo die Spannung des Wassers nur 0,4" beträgt; allein diese Spannung zeigt nur einen geringen Theil von der Kraft seiner Ausdehnsamkeit, weil sie durch die vom Wasser erlittene Einwirkung hier geschwächt ist: diese Kraft muß nach den vorherigen Erläuterungen bei der Erhöhung der Temperatur in einem stets wachsenden Verhältnisse zunehmen. (237.)

Man sieht also, wie das Ammonium, welches bei einer Verbindung mit einer Säure seine Spannung eingebüßt hat, einen Theil derselben bei der Mitwirkung einer feuerbeständigen Grundlage wiedererhalten muß: ohne seine eigenthümliche Ausdehnsamkeit würde es bloß mit derselben sich in die Einwirkung der Säure, nach dem Verhältniß ihrer beiderseitigen Mengen und ihrer Sättigungs-Vermögen, theilen; allein vermöge seiner wiedererhaltenen Flüchtigkeit muß es sich aus der Verbindung ausscheiden, besonders wenn jene durch die Einwirkung der Wärme verstärkt wird. Auf dieser Eigenschaft beruhen die Operationen, vermittelst deren man es aus den von ihm gebildeten Salzen wieder erhält. Auch sieht man, wie die Wärme, wenn zwei neutrale Verbindungen auf einander einwirken, die Abscheidung der Verbindung des Am-

moniums mit der flüchtigsten Säure, ungeachtet einer Ungleichheit in dem Sättigungs-Vermögen bewirken muß; allein ich habe mich über diese Erscheinungen hinlänglich erklärt. (I. §. 156. S. 282.)

342. Die Zerlegung des Ammoniums vermöge des elektrischen Funkens, die nachherige Verbindung des frei gewordenen Hydrogens mit dem Oxygen, das man in der gehörigen Verhältnißmenge mit ihm verbrennt, und das nach dem Verbrennen des Hydrogens freie übrige Azot, dienen nicht nur dazu, die Bestandtheile des Ammoniums selbst deutlich und leicht zu erkennen, sondern auch das Verhältniß zwischen ihnen zu bestimmen. Nach meinen Erfahrungen *) und den Resultaten von Austin und Davy, macht das Hydrogen, nach dem Gewicht, den fünften Theil des Ammoniums aus: aus dieser Zerlegung erklärt sich hernach die Entbindung des Azots, wenn das Ammonium durch die oxydirte Salzsäure oder durch Oxyde zerlegt wird; und die Erscheinungen, welche diese Zerlegung begleiten, rühren von der Erzeugung des Wassers, von der Abscheidung des Azots und von der Entbindung eines Theils Wärmestoff her, den das Oxygen in der vorigen Verbindung enthielt.

Das Hydrogen ist also im Ammonium mit dem Azote in etwas größerer Verhältnißmenge verbunden, als mit dem Oxygen im Wasser; aber die abgeleiteten Eigenschaften dieser beiden Verbindungen nöthigen uns dennoch, durch ihre so große Verschiedenheit, zu dem Schlusse, daß die Verwandtschaft, vermöge deren sich das Hydrogen mit dem Azot ver-

---

*) Mémoires de l'Académie, 1785.

eint, bei weitem schwächer sei, als diejenige, wodurch die Verbindung des Hydrogens mit dem Oxygen entsteht.

In der That beweiset sowohl die Gasform, welche das Ammonium ohne die Einwirkung des Wassers beibehält, als seine specifische Leichtigkeit, in Ansehung deren es sich zum Azotgas, wie 274 zu 444 verhält, und die Leichtigkeit des flüssigen Ammoniums, welches im Sättigungszustande, ungeachtet der Verdichtung, die das Wasser selbst bei dieser Verbindung erleiden muß, nur ein specifisches Gewicht von 8950 besitzt, wenn man dasselbe im Wasser zu 10000 annimmt, als auch endlich seine weit größere Flüchtigkeit und seine weit geringere Neigung zum Gefrieren — schon hinlänglich, daß die Verdichtung der Bestandtheile in ihm sehr viel geringer als im Wasser ist.

Dies wird auch außer Zweifel gesetzt, theils durch die Leichtigkeit seiner Zerlegung, entweder vermittelst des Oxygen-Gases, (wenn man beide zusammengemischt durch eine glühende Röhre streichen läßt) oder vermöge des in irgend einer Substanz verdichteten, aber nur schwach zurückgehaltenen Oxygens, (wie bei der oxydirten Salzsäure in jeder Temperatur, und bei den höchst oxydirten Metallen in der gewöhnlichen oder in einer höhern Temperatur), theils auch durch seine Eigenschaften, welche sich sehr von den Eigenschaften solcher Verbindungen unterscheiden, deren Bestandtheile durch einander in hohem Grade gesättigt sind.

Wenn indessen das Ammonium seine Alkalität gegen eine Säure äussert, worin das Oxygen etwas fester gebunden ist, als in der oxydirten Salzsäure; so behauptet sich seine Zusammensetzung, vermöge der abgeleiteten Kraft dieser Verbindung,

bis dieselbe durch Wärme gehörig geschwächt wird: auf diese Weise behält das salpetersaure Ammonium seine Constitution, bis zu einer ziemlich starken Hitze; alsdann zersetzt es sich und veranlaßt neue Verbindungen.

Auch die Verbindung des Ammoniums mit der Schwefelsäure oder mit andern Säuren, die ihr Oxygen fahren lassen können, wird bei hoher Temperatur zersetzt; aber es sind hierüber noch wenig Untersuchungen angestellt.

Die kraftvolle Einwirkung des Hydrogens auf mehrere Substanzen, woran es überhaupt den Stickstoff bei weitem übertrifft, und besonders seine starke Einwirkung auf das Oxygen, machen es wahrscheinlich, daß auf dem Hydrogen das Princip der alkalischen Kraft des Ammoniums, oder seines starken Bestrebens nach der Verbindung mit den Säuren, beruht; allein man muß hieraus nichts allgemeines über die Alkalität schließen, die von ungleichen Ursachen herrühren kann.

343. Die Aehnlichkeiten in der Zusammensetzung der Salpetersäure und des Salpetergases mit dem Ammonium, machen es begreiflich, wie sie gegenseitig einander erzeugen können, nach den Umständen, worin sie sich befinden, die ich sogleich näher anführen werde. Aber diese entgegengesetzten Resultate zeigen immer mehr, welch eine falsche Vorstellung man sich von den chemischen Ursachen mache, wenn man glaubt, die Verwandtschaft werde allein durch die Natur der Substanzen bestimmt, und sey das unveränderliche Princip der entstehenden Verbindungen.

Priestley, Higgins, Guyton, Austin, Kirwan, und mehrere andere Chemiker haben gezeigt, daß man Ammonium unter verschiedenen Umständen, vermittelst der Sal-

petersäure, oder des Salpetergases, erhalten kann. Austin hat beobachtet, daß die Bildung desselben unmittelbar aus dem Stickgase statt haben kann, wenn irgend eine Substanz, wie etwa Eisenfeile, die Zerlegung des Wassers veranlaßt: besonders aber erzeugt es sich leicht bei dem Salpetergase, wobei sich dieses in oxydirtes Stickgas verändert; die Erzeugung wird erleichtert, wenn man Schwefel-Hydrogengas mit dem Salpetergase mischt.

Von der andern Seite hat Milner beobachtet, *) daß sich Salpetergas erzeugt, wenn man Ammonium-Gas durch Mangan-Oxyd in einer glühenden Röhre hindurchstreichen läßt. Vauquelin, Seguin und Silvestre, haben auf diesem Wege salpetersaures Ammonium erhalten, und Fourcroy hat gezeigt, daß eben dieses Erzeugniß ohne äussere Wärme zu Stande kommt, wenn man einen Quecksilber-Niederschlag mit dem Ammonium behandelt: **) noch mehr, so wie Milner Salpetersäure oder Salpetergas dadurch gebildet hat, daß er Ammonium durch sehr oxydirte Metalle hindurch streichen ließ, so hat Hausmann hingegen Ammonium erzeugt, indem er das Salpetergas durch Feilspäne von wenig oxydirtem Eisen hindurch streichen ließ: in dem einen Fall hat das Metall etwas Oxygen zur Bildung der Salpetersäure hergeben können; in dem andern hat es das beim Salpetergase befindliche Wasser zersetzen, und dadurch die Erzeugung von ein wenig Ammonium veranlassen müssen.

---

*) Philos. Transact. 1789.

**) Annales de Chimie, Tom. VI.

Zweites Kapitel.
Von den Eigenschaften der Alkalien und Erden, in Vergleich untereinander.

344. Beim ersten Beginnen der Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften der Körper, hat man denjenigen unter ihnen den Namen der Alkalien beigelegt, die mit den Säuren Verbindungen erzeugen können, und hat sie in feuerbeständige und flüchtige eingetheilt: als feuerbeständige Alkalien hat man nur diejenigen betrachtet, die eine große Auflößlichkeit im Wasser besaßen, obgleich andere Substanzen in Ansehung des Vermögens salzige Verbindungen zu erzeugen, jenen ähnlich, und sogar überlegen sind; dagegen hat man diejenigen, welche ein Ansehn von Trockenheit oder Unauflößlichkeit besaßen, unter dem Namen der Erden zusammen gefaßt; doch hat man solche, die von den Säuren aufgelößt werden können, und die man deshalb alkalische und absorbirende Erden, oder erdige Grundlagen genannt hat, von denen unterschieden, welche diese Eigenschaft nicht besitzen.

Unter den zu den Erden gerechneten Substanzen befinden sich einige, denen man diesen Namen nur wegen der Unauflößlichkeit mancher von ihren Verbindungen beigelegt hat, obgleich sie für sich allein eine Auflößlichkeit besitzen, welche sich dem Kali und Natron nähert.

Die Eintheilungen, welche auf diesen unbestimmten Ansichten beruhen, und wobei man wirkliche Alkalien mit den Erden und Verbindungen mit einfachen Substanzen verwechselt hat, lassen sich nicht mit den chemischen Eigenschaften vereini=

gen, nach deren Aehnlichkeiten die Substanzen eingetheilt werden müssen.

Diesen Aehnlichkeiten zufolge, muß man alle Substanzen zu den Alkalien rechnen, die für sich allein die Säuren vollständig zu sättigen, und ihre Acidität zu binden vermögen, indem sie eine derselben entgegengesetzte Eigenthümlichkeit besitzen, welche die Alkalität ausmacht.

Diese Substanzen sind Ammonium, Talk, Kalk, Kali, Natron, Strontian und Baryt: ihre Alkalität nimmt in der Ordnung ab, worin ich sie nacheinander genannt habe, und wird nach ihrem Sättigungs-Vermögen gemessen. (I. §. 80. S. 122.) *)

Man kann diese Alkalien zuerst nach ihrer Flüchtigkeit und Feuerbeständigkeit eintheilen; dann ist das Ammonium allein als flüchtig anzusehen.

Man kann ferner die feuerbeständigen Alkalien nach ihrer Auflößlichkeit und ihrer Cohäsionskraft eintheilen: Kali und Natron sind unter den feuerbeständigen Alkalien diejenigen, die sich am leichtesten im Wasser auflösen, und zugleich, vermöge der Eigenschaften ihrer Verbindungen, die wenigste Cohäsionskraft zeigen.

Nach dem Kali und Natron kommt der Baryt, der bei einer Temperatur von 10° Reaumur nur 20 Theile Wasser zu seiner Auflösung bedarf: der Strontian fordert deren 200 und der Kalk 500. Der Talk ist am unauflößlichsten: da aber die Unauf-

*) Nach Richter ist die Ordnung folgende: Talk, Ammon, Kalk, Natron, Strontian, Kali, Baryt. M. s. Berthollet über die Gesetze der Verwandtschaft. Berlin 1802. S. 232.

Unauflößlichkeit einer Substanz eben sowohl von einer schwachen Einwirkung des Wassers, als von dem Widerstande ihrer Cohäsionskraft herrührt; so kann man nach der Unauflößlichkeit allein noch nicht darüber entscheiden, welches von diesen Alkalien in der That die stärkste Cohäsionskraft besitze, oder in welchem die kleinsten Theile am kräftigsten gegenseitig auf einander einwirken. Nach den Eigenschaften ihrer Verbindungen darüber zu urtheilen, scheint der Baryt ihnen allen hierin überlegen; allein es ist unsicher, sich in seinem Urtheile hierüber durch die Eigenschaften, welche die Verbindungen selbst in dieser Rücksicht zeigen, bestimmen zu lassen, weil dieselben sowohl von den Anlagen der alkalischen Grundlage, als von der Menge herrühren, die zur Sättigung der Säure erforderlich ist: noch mehr, die Gestalt, welche die integrirenden Massentheilchen annehmen, oder irgend ein anderer geringer Umstand bei der Verbindung, können die Cohäsionskraft einigermaßen ändern, so daß man sich nur auf eine unbestimmte Schätzung in dieser Rücksicht einschränken, und das Uebergewicht jeder dieser Grundlagen, in den einzelnen Fällen, nach der Vergleichung zwischen den Eigenschaften ihrer Verbindungen beurtheilen muß.

Diese Alkalien besitzen sämmtlich die Eigenschaft, unauflößliche oder schwer auflößliche Salze mit solchen Säuren zu erzeugen, die selbst zur Festigkeit geneigt sind, wie die Phosphor = Flußspath = Klee = Zitronen = und Milchzucker = Säure: diejenigen, welche mit den übrigen Säuren eine auflößliche Verbindung liefern, schlagen sich daraus nieder und erzeugen eine unauflößliche Verbindung, sobald die Einwirkung der Säure durch die Mitwirkung eines andern Alkali geschwächt

wird; nur Kali und Natron, welche keine unauflößlichen Salze bilden, erleiden unter denselben Umständen keinen Niederschlag. Daher kommt es z. B., daß der auflößlichere Baryt in den Auflösungen des Strontians einen Niederschlag hervorbringt, weshalb man diesem eine geringere Verwandtschaft zugeschrieben hat, ob er gleich ein grösseres Sättigungs-Vermögen besitzt. (I. §. 199. S. 364.)

Zuweilen wird die Neigung, unauflößliche Salze zu bilden, dadurch in diesen Alkalien verdeckt, daß die neutrale Verbindung durch einen Ueberschuß von Säure auflößlich wird, oder daß sie auch, um in den neutralen Zustand zu gelangen, von einigen zur Festigkeit weniger geneigten Säuren eine große Menge bedürfen, wodurch ihre eigenthümliche Anlage überwogen wird; aber sie zeigt sich, sobald man die Einwirkung dieser Säuren schwächt.

Durch diese Ungleichheit zwischen den Alkalien, ist man berechtigt, die Eintheilung in feuerbeständige Alkalien und erdige Grundlagen beizubehalten, wenn man dadurch nur nichts weiter, als die Anlagen zur Festigkeit bezeichnen will, die sie für sich selbst besitzen, oder in ihre Verbindungen hineinbringen.

345. Diese alkalischen Grundlagen scheiden sich nicht immer von den Verbindungen völlig ab, die sie mit den Säuren erzeugen: einige unter ihnen bilden dreifache Salze, so daß eine Säure, eine gleichförmige und regelmäßig krystallisirte Verbindung mit zwei Grundlagen bilden kann. Diese Eigenschaft zeigt sich besonders beim Ammonium und Talk, und ich habe geglaubt, sie ihrer Verwandtschaft unter einander zuschreiben zu müssen: was aber auch die Ursache dieser Erscheinung sey, so muß sie desto mehr unsere Aufmerksamkeit erre-

gen, da sie leicht zu Irrthümern verleiten kann, wenn man die Verhältnißmengen der Stoffe in einer Zusammensetzung zu bestimmen sucht.

Bergmann hatte die Eigenschaft des Talks und einiger Oxyde bemerkbar gemacht, mit dem Ammonium dreifache Salze zu bilden; aber man verdankt Fourcroy'n wichtige Beobachtungen über diesen Gegenstand.

Fourcroy hat gezeigt, *) daß eine gewisse Menge Ammonium nöthig sey, damit ein Salz, dessen Grundlage Talkerde ist, anfangen könne, einen Theil dieser Grundlage fahren zu lassen, und daß man durch stärkeren Zusatz des Ammoniums — aber weit über die Menge dessen hinaus, was von ihm in das krystallisirende Salz hineinkommen soll — dahin gelangt, allen Talk, welcher sich abscheiden läßt, niederzuschlagen; daß man aber eine gewisse Verhältnißmenge dieses Niederschlags nicht überschreiten kann. Das Salz, welches man hiernächst aus der Flüssigkeit durch Krystallisation abscheidet, enthält so viel Säure, als zu der Sättigung einer eben so großen abgesonderten Menge Talk und Ammonium erforderlich wäre, ob es gleich, nach den jedesmaligen Umständen des Vorgangs in den Verhältnißmengen der beiden Grundlagen, verschieden ist. In der That kann man auch nicht annehmen, daß diese beiden Grundlagen durch ihre gegenseitige Einwirkung irgend einige Veränderung in ihrer Alkalität hervorbringen, wenn der Sättigungszustand unverändert bleibt, und sich das dreifache Salz in demselben neutralen Zustande befindet, den man bei den einzelnen Salzen des Talks und Ammoniums voraussetzt.

*) Annales de Chimie, Tom. IV.

Fourcroy hält den entstehenden Niederschlag für reinen Talk; wahrscheinlich enthält er etwas Säure, und vielleicht auch Ammonium, wie dieses bei den Oxyden unstreitig der Fall ist.

Fourcroy hat ferner beobachtet, *) daß in einem durch ein Oxyd erzeugten dreifachen Salze die Verhältnißmenge der Säure nicht eben dieselbe war, wie in den beiden Salzen, wovon das eine aus diesem Oxyd und der Säure, und das andere aus Ammonium mit eben derselben Säure besteht; sondern daß die dreifache Verbindung eine geringere Menge von Säure behielt: er hat sogar Schwefelsäure frei werden sehen, als er schwefelsaures Ammonium-Quecksilber dadurch bildete, daß er vollkommen neutrales schwefelsaures Quecksilber vermittelst der Mischung seiner Auflösung mit der Auflösung des ebenfalls neutralen schwefelsauren Ammoniums niederschlug: diese Erscheinung stimmt nicht mit denen überein, die ich über die wechselseitige Einwirkung der metallischen Salze und der Salze mit alkalischer Grundlage darlegen werde.

Die dreifachen Salze sind nicht auf bestimmte Verhältnißmengen beschränkt, obgleich ein unveränderliches Verhältniß zwischen der Menge der Grundlagen und der Menge der Säuren, wodurch jene gesättigt werden, statt findet, sondern man kann viele Abwechselungen in derselben erhalten, worin die Verhältnißmengen ungleich sind, auch nimmt die Krystallisation verschiedene Gestalten an, die aber nur entfernt nach den Veränderungen der Verhältnißmengen sich richten.

---

*) Mémoires de l'Académie, 1790. M. s. auch Wolffs Auszug aus Fourcroy's System der chemischen Kenntniß. Theil II. S. 222. ff.

346. Die Alkalien sämmtlich besitzen die Eigenschaft, mittelbar oder unmittelbar, Verbindungen mit dem Schwefel zu bilden; aber die Wandelbarkeit dieser Verbindungen, so wie die ausgezeichneten Eigenschaften des Schwefels, die von seiner Verwandtschaft zum Oxygen herrühren, und durch die Alkalien nicht neutralisirt werden, machen es nothwendig, sie von den salzigen Verbindungen zu unterscheiden; ob sie gleich, wenn sie ohne Oxygen *) sind, so viele Aehnlichkeit mit ihnen besitzen, daß man auf die gegenseitige Einwirkung ihrer Bestandtheile die Resultate der Beobachtungen über die Wechselwirkung der Alkalien und Säuren anwenden kann.

Wenn sich also der Schwefel nicht unmittelbar mit allen Alkalien verbinden läßt, so muß man den Grund davon nur in seiner Cohäsionskraft und in dem Widerstande suchen, den er in den Anlagen des Alkali antreffen kann.

Das aus seiner Cohäsionskraft entstehende Hinderniß, fällt bei dem Schwefel-Hydrogen weg, welches die Eigenschaften einer Säure, die es besitzt, nur dem Schwefel selbst zu verdanken scheint, (293) aber das Schwefel-Hydrogen besitzt auch nicht bloß die Eigenschaft, sich mit den alkalischen Grundlagen zu verbinden, **) sondern seine Verbindungen mit denselben sind zugleich sämmtlich im Wasser auflößlich: sie sind den Verbindungen zwischen Säuren und Alkalien ähnlich: einige von ihnen können sich sogar krystallisiren.

Um einen richtigen Begriff von den mancherlei Verbindungen des Schwefels und des Schwefel-Hydrogens mit ver-

---

*) (Aber mit Hydrogen verbunden). F.

**) Annales de Chimie, Tom. XXV.

schiedenen Grundlagen und den daher rührenden Erscheinungen zu erhalten, muß man seine Aufmerksamkeit auf folgende Eigenschaften richten.

1) Der Schwefel kann in einer tropfbaren Verbindung für sich allein mit den Alkalien nicht beharren; denn der Schwefel schlägt sich sogleich nieder, sobald man durch die oxydirte Salzsäure, durch die Salpetersäure, oder durch die schweflichte Säure, das Schwefel-Hydrogen zerstört, vermöge dessen er sich in den wäßrigen Auflösungen erhält. Die unmittelbaren Verbindungen des Schwefels mit den Alkalien, können also nur im Zustande der Trockenheit vorhanden seyn, oder wenn sie ja Wasser enthalten sollen, ohne daß es zersetzt werde, so muß es nur höchst wenig seyn. Man muß indessen die Abscheidung des Schwefels nach der Zerstörung des Schwefel-Hydrogens nicht einer Aufhebung seiner Verwandtschaft gegen das Alkali zuschreiben; sondern theils der Cohäsionskraft des Schwefels, und theils der großen Verwandtschaft des Alkali gegen das Wasser.

2) Das Schwefel-Hydrogen, bei welchem ich hier die etwanigen Ungleichheiten in seiner Zusammensetzung (291) nicht in Betracht ziehe, wirkt auf den Schwefel so kräftig ein, daß es ihn aufzulösen und diejenige tropfbare Verbindung mit ihm zu liefern vermag, die ich Hydrogen-Schwefel, (Soufre hydrogéné) genannt habe; aber durch die Hitze oder durch die Auflösungskraft der Luft scheidet sich Schwefel-Hydrogen, (Hydrogéne sulfuré) vermöge seiner starken Neigung zur Ausdehnsamkeit, leicht daraus ab, und läßt den Schwefel, den es aufgelößt gehalten und tropfbar gemacht hatte, wieder fahren. Von der andern Seite bildet das Schwefel-Hydrogen

mit den Alkalien Verbindungen, welche die Schwefelverbindungen an Dauerhaftigkeit übertreffen, oder vielmehr nicht durch Wasser zerstörbar sind. Man kann hierin nicht die Eigenschaft des Hydrogens verkennen, die Cohäsionskraft zu schwächen, und die Erscheinung ihrer Wirkungen zu hindern. Man findet diesen Einfluß des Hydrogens bei den Hydrogen-Schwefel-Verbindungen (Sulfures hydrogènés) wieder, die man als Verbindungen eines Alkali mit Hydrogen-Schwefel ansehen kann, die aber, wegen ihrer geringen Kräftigkeit, veränderlich sind. Man kann sie auf verschiedenen Wegen erhalten, nemlich: 1) durch die Auflösung des Hydrogen-Schwefels, (Soufre hydrogéné) in einem Alkali; 2) durch die Auflösung des Schwefels, vermittelst einer Schwefel-Hydrogenverbindung (Hydrosulfure); 3) durch die Wasserzersetzung, die vermittelst einer Schwefelverbindung (Sulfure) bewirkt wird.

Ich habe angemerkt, daß sich schweflichte Säure bilde, wenn man eine Schwefel-Hydrogen-Verbindung (Hydrosulfure) der Luft aussetzt (290): unter diesen Umständen hindert aber die Einwirkung des Alkali, daß sich die schweflichte Säure und das Schwefel-Hydrogen nicht gegenseitig zersetzen; auf ähnliche Art, als in dem salpetersauren Ammonium, das Hydrogen des Ammons verhindert wird, auf das Oxygen der Salpetersäure einzuwirken, und sich mit ihm zu verbinden. *)

---

*) Die Aehnlichkeit besteht lediglich darin, daß in beiden Fällen Oxygen und Hydrogen, die sonst so stark auf einander wirken, durch die Mitwirkung der übrigen in der Verbindung vorhandenen Substanzen gehindert worden, sich zu verbinden.

Schwächt man aber die abgeleitete Wirksamkeit des Alkali durch eine hinzugethane Säure, so zersetzen sich die schweflichte Säure und das Schwefel-Hydrogen, es erzeugt sich Wasser, und der Schwefel aus beiden schlägt sich nieder: so lange dieser Niederschlag dauert, riecht man nicht die schweflichte Säure, weil sie zersetzt wird, aber die nachher entbundene macht sich bemerkbar.

347. Aus diesen Bemerkungen scheint mir die Zusammensetzung eines sonderbaren Salzes erklärbar zu werden, welches bei den Operationen in der Fabrik des Bürger Payen gebildet wird, und zwischen Chaussier und Vauquelin einen Streit veranlaßt hat *): dieser Streit ist von Wichtigkeit, sowohl wegen der vorzüglichen Einsichten der Gelehrten, zwischen denen er statt fand, als auch, weil er eine besondere Art von Verbindung betrifft, und daher über viele ähnliche Erscheinungen Licht verbreiten kann. Chaussier nannte dieses Salz geschwefeltes Schwefel-Hydrogen-Natrum (Hydrosulfure sulfuré de Soude) **) und diese Benennung zeigt deutlich genug die von ihm darüber gehegte Meinung; Vauquelin nannte es geschwefeltes schweflichtsaures Natron (sulfite sulfuré), und beweißt in der That durch überzeugende Versuche, daß schweflichte Säure darin vorhanden sei: allein ich bin nicht seiner Meinung in Ansehung des zweiten Bestandtheils, den ich für Schwefel-Hydrogen (hydrogène sulfuré), und nicht für Schwefel halte.

---

*) Annales de Chimie, Tom. XXXII.

**) Nach Tromsdorf müßte man sagen, geschwefeltes hydrothionsaures Natrum. F.

Man bildet dieses Salz, indem man mit Schwefel-Hydrogen geschwängertes Wasser, und die Auflösung des schweflichtsauren Natrons zusammenmischt. Mein College nimmt an, es werde alles Schwefel-Hydrogen zersetzt: allein die schweflichte Säure und das Schwefel-Hydrogen zersetzen sich einander nur, wenn sie in Freiheit sind; die Einwirkung einer alkalischen Grundlage verhindert oder beschränkt vielmehr diesen Erfolg, wie man ganz unstreitig an der Bildung der schwefelichten Säure in einer Schwefel-Hydrogen Verbindung (Hydrosulfure) sieht, die man an der Luft stehen läßt, so wie ich kurz vorher gezeigt habe. Eben dasselbe findet in einer Hydrogen-Schwefel-Verbindung (sulfure hydrogéné) statt, welche der Luft ausgesetzt ist. Die Schwefel-Hydrogen-Verbindung (hydrosulfure), verliert nur einen Theil ihrer Eigenschaften in diesem Salze, übrigens sind die schweflichte Säure und das Schwefel-Hydrogen zugleich darin vorhanden; so daß die eine nicht durch das andere zersetzt wird, wenn ihre gegenseitige Einwirkung dadurch geschwächt ist, daß sie beide gemeinschaftlich auf eine alkalische Grundlage wirken.

Diese Wirksamkeit der abgeleiteten Verwandtschaft des Alkali geht indessen nur bis auf einen gewissen Grad: wenn man einen Ueberschuß von Schwefel-Hydrogen hinzuthut, so kann derselbe eine Zersetzung veranlassen, wie man aus Vauquelin's Versuchen sieht, und dann bleibt ein gewisser Ueberschuß einer Schwefel-Hydrogen-Verbindung (Hydrosulfure) übrig, wodurch die Flüssigkeit dem Zustand nahe kommt, in welchem sich die Auflösung einer Schwefel-Hydrogen-Verbindung befindet, die man an der Luft hat stehen lassen,

und worin sich schweflichte Säure gebildet hat; woraus folgt, daß man nicht die gehörige Verhältnißmenge von dem Schwefel Hydrogen überschreiten müsse, um jenes aus schweflichtsaurem Natron, und Schwefel-Hydrogen bestehende Salz (le sulfète hydro-sulfuré), zu erzeugen, ohne daß die Flüssigkeit durch einen Niederschlag von Schwefel getrübt wird.

Denkbar ist es indessen doch, daß eine Zersetzung vorgehen könnte, auch wenn die Flüssigkeit sich nicht trübt: der neutrale Zustand, worin das Salz zurückbleibt, möchte davon eine Anzeige zu geben scheinen; denn vermöge der Verbindung mit dem Schwefel-Hydrogen sollte ein Ueberschuß von Acidität vorhanden seyn *). Nach dieser Ansicht müßte also ein gewisser Theil schweflichter Säure zersetzt werden, damit statt seiner das vorhandene Schwefel-Hydrogen und der Schwefel das überschüssige Alkali neutralisiren könnten: allein mir scheint es weit wahrscheinlicher, daß die wechselseitige Einwirkung der schweflichten Säure und des Schwefel-Hydrogens, ob sie gleich ihre Zersetzung zu bewirken nicht hinreicht, doch in beiden ihre Wirksamkeit gegen das Alkali schwächt; so daß der neutrale Zustand dadurch nicht geändert wird **). Auf gleiche Weise verursacht die gegenseitige Ein-

*) Denn Berthollet zweifelte oben (290) ob zwischen dem Schwefel-Hydrogen, und einem Alkali Neutralität statt finde.

F.

**) Der Unterschied beider Vorstellungsarten würde demnach auf folgendes hinauslaufen. Nach beiden Ansichten ist, bei der Bildung dieses aus schweflichter Säure, Schwefel-Hydrogen und Natrum bestehenden Salzes, anfänglich alles Alkali bloß durch die schweflichte Säure neutralisirt.

wirkung des Oxygens und der Salzsäure keine Veränderung in dem neutralen Zustande des salzsauren Kali im Vergleich gegen das überoxygenirte salzsaure (I. §. 181. S. 330.). In dieser Meinung werde ich noch dadurch bestärkt, daß dieses schweflichtsaure, mit Schwefel-Hydrogen verbundene Salz, sich nicht an der Luft färbt, da hingegen die Schwefel-Hydrogen-Verbindungen an der Luft sogleich sich gelblich fär-

---

Nach der ersten Ansicht wäre also nun die Acidität des Schwefel-Hydrogens überschüssig, daher erfolgt einige Zersetzung der schweflichten Säure, bis die Neutralität hergestellt ist.

Nach der zweiten Ansicht, für welche sich B. erklärt, erfolgt diese Zersetzung nicht, sondern die Acidität des Schwefel-Hydrogens, und der schweflichten Säure, schwächen einander in dieser Verbindung gegenseitig so, daß sie, verbunden, nur eben die Neutralität hervorbringen, welche die schweflichte Säure, wenn kein Schwefel-Hydrogen da wäre, allein hervorgebracht hätte.

Für diese zweite Ansicht führt B. als ein ähnliches Beispiel an, die Vergleichung des salzsauren Kali, mit dem überoxydirt salzsauren, wo alles in dem letzten hinzugekommenen Oxygen nicht vermögend ist, den neutralen Zustand abzuändern, so wie im vorliegenden Fall das Schwefel-Hydrogen nicht vermögend ist, die Neutralität des schweflichtsauren Natrums zu verändern.

Indessen läßt sich auch für die erste Vorstellungsart ein dem vorliegenden Fall vielleicht noch ähnlicheres Beispiel aufstellen. Bekanntlich nimmt das gewöhnliche, noch nicht gesättigte kohlensaure Kali, noch eine große Menge an Kohlensäure auf, wenn es mit einer großen Menge kohlensaurer Luft in Berührung gebracht wird. Allein es sättigt sich dennoch auf diese Art nie, bis zu der vollkommenen Neutralität, wo es aufhört, auf das geröthete Lackmus-Papier zu wirken. Vermuthlich würde man es durch Druck dahin bringen können, aber es würde im flüssigen Zustande, bei Herstellung eines verminderten Drucks, wieder einen gewissen Theil Kohlensäure fahren lassen; so daß man also bei dem gewöhn-

ben, welches von dem Schwefel herrührt, der in ihrer Zusammensetzung vorherrschend wird.

Man sieht also an dem Salze, wovon hier die Rede ist, eben dieselben Erscheinungen, wie an den Schwefel-Hydrogen-Verbindungen, oder an dem Hydrogen-Schwefel, worin sich schweflichte Säure gebildet hat. Wenn man nur in kleinen Theilen Säure dazu thut, so wirkt die freigewordene schweflichte Säure auf das Schwefel-Hydrogen, und es erfolgt dadurch eine gegenseitige Zersetzung, so daß kein schweflichtsaures Gas entweicht: nur erst, wenn man über diesen Erfolg hinaus ist, entbindet man beim Hinzuthun einer

---

lichen Druck der Atmosphäre kein vollkommen neutrales kohlensaures Kali im flüssigen Zustand hervorbringen kann. Wenn man aber zu einer Auflösung des kohlensauren Kali, die soviel Kohlensäure aufgenommen hat, als sie aufnehmen kann, ein wenig von einer andern, selbst von einer flüchtigen Säure, z. B. Essigsäure hinzusetzt, so kann man die überschüssige Alkalität völlig neutralisiren, ohne daß die Kohlensäure entweicht, ob sich gleich ihr Bestreben zu entwickeln, bei der geringsten Erhöhung der Temperatur wieder offenbart. Sollte es nicht mit dem Schwefel-Hydrogen eine ähnliche Bewandtniß haben können, als hier mit der Kohlensäure? so wie diese, für sich allein, das Alkali bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre nicht neutralisiren kann, so könnte es sich auch mit dem Schwefel-Hydrogen verhalten; so wie aber die Kohlensäure in gemeinschaftlicher Wirkung mit einer andern Säure völlige Neutralität bewirken kann, eben so könnte wohl das Schwefel-Hydrogen, in Verbindung mit der schweflichten Säure, diese Wirkung hervorbringen. Die Ursache, warum das Schwefel-Hydrogen für sich ein Alkali nicht neutralisiren könnte, würde also nur darin liegen, daß es bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre nicht in hinreichender Menge in der Flüssigkeit getaucht werden könnte. F.

größern Menge Säure den schweflichtsauren Dunst. Der einzige Unterschied besteht hier darin, daß beim Zersetzen der Schwefel-Hydrogen-Verbindung Schwefel-Hydrogengas ausdunstet: bei dem hier berührten Salze aber, erfolgt dieses nur, wenn man concentrirte Schwefelsäure anwendet, weil dieses im Vergleich mit den Schwefel-Hydrogen-Verbindungen ein Uebermaaß an schweflichter Säure enthält.

Wenn man das mit Schwefel-Hydrogen verbundene schweflichtsaure Salz erhitzt, so zerstört man die abgeleitete Verwandtschaft, wodurch es sich in seiner Zusammensetzung behauptete. Das Schwefel-Hydrogen und die schweflichte Säure zersetzen einander, wobei reichlicher Schwefel-Verbindung (sulfure) erzeugt wird, als wenn man ein schweflichtsaures Salz der Einwirkung des Feuers aussetzt: weil ein Theil des schweflichtsauren Salzes in schwefelsaures verändert wird; aber ich habe mich davon versichert, daß sich auch Schwefel-Hydrogengas entbindet.

Vauquelin hat dieses Salz dadurch erzeugt, daß er schweflichtsaures Salz mit dem Schwefel kochen ließ, und er bedient sich dieses Versuchs zur Unterstützung seiner Meinung; allein er selbst hat sehr richtig bemerkt, daß die Flüssigkeit alsdann schwefelsaures Salz enthält, so daß sich Schwefelsäure gebildet hat, so wie bei einer Schwefel-Verbindung, die mit Wasser in Berührung kommt; und eben so hat sich auch Schwefel-Hydrogen erzeugen müßen.

Er sieht das Schwefel-Hydrogengas, welches sich bei der Einwirkung der koncentrirten Schwefelsäure entbindet, als ein Erzeugniß dieser Einwirkung an; allein dieser Erzeugung sind alsdann die sämmtlichen Umstände nachtheilig, und beson-

ders die Entbindung der schweflichten Säure, welche es völlig zerstören würde, wenn nicht der rasche Gang seiner Entbindung sie daran hinderte.

348. Wenn die Cohäsionskraft des Schwefels seiner Verbindung, selbst mit den so sehr auflößlichen Alkalien schon hinderlich ist, so muß dieselbe noch stärker wirken, sobald eine gleiche Unauflößlichkeit in dem Alkali vorhanden ist: es darf also nicht auffallen, daß sich der Talk, ungeachtet seiner kräftigen Einwirkung auf die Säuren, nur schwierig, und bloß dadurch mit dem Schwefel verbinden läßt, daß man sie beide in einem Gefäße voll Wasser lange Zeit in der Siedehitze hält *).

Das Schwefel-Hydrogen hingegen vermag den Talk aufzulösen, und bildet mit ihm eine Schwefel-Hydrogen-Verbindung, welche wahrscheinlich auch Schwefel auflösen könnte, so wie dieß, wie man gleich sehen wird, bei dem Ammonium statt findet, dem diese Verbindung durch ihre kräftige Verwandtschaft nahe kommt.

Das Ammonium selbst vermag den Schwefel nicht aufzulösen, weil man wegen seiner Flüchtigkeit nicht die gehörige Hitze anwenden darf, um die Cohäsionskraft desselben zu schwächen; allein die Stärke seiner Verwandtschaft zu ihm wird sichtbar, wenn es mit Schwefel-Hydrogen zu Schwefel-Hydrogen-Ammonium verbunden wird: denn diese Verbindung vermag eine so beträchtliche Menge von Schwefel aufzulösen, daß die Auflösung eine gelbe Farbe und ein öhlichtes Ansehn bekommt. **)

*) Bergmann de Magnesiâ.

**) Annales de Chimie, Tom. XXV.

Wenn das Schwefel-Hydrogen-Ammonium einen Ueberschuß von Ammonium enthält, so wird es rauchend und gleicht der rauchenden Flüssigkeit Boyle's, außer daß diese noch Schwefel aufgelößt enthält. Es giebt keine bestimmte Gränze zwischen der Schwefel-Hydrogen-Verbindung und der Hydrogen-Schwefel-Verbindung des Ammoniums; allein man kann den letzten Namen einer solchen Verbindung beilegen, welche vielen Schwefel aufgelößt hält und eine gelbe Flüssigkeit bildet.

In der Wirksamkeit des Baryts und des Strontians gegen den Schwefel, zeigt sich eine Ungleichheit, die sich ebenfalls durch ihre verschiedene Auflößlichkeit erklären zu lassen scheint. Wenn man eine Verbindung von Schwefel und Strontian einer etwas starken Hitze aussetzt, so daß er einen Theil Schwefel fahren läßt, und man hernach die Verbindung in einer hinreichenden Menge Wasser kocht, so krystallisirt sich ein Theil des Strontians, und hinterläßt das übrige in dem Zustand einer Verbindung, von Hydrogen-Schwefel mit Strontian, *) so daß die Krystallisations-Kraft, durch ihren Gegensatz gegen die Verwandtschaft des Schwefels und des Schwefel-Hydrogens, beide Verbindungen von einander trennt: da aber diese Kraft in dem Baryt weit schwächer ist; so kann eine gleiche Abscheidung bei ihm nicht statt finden. In dieser Eigenschaft des Strotians, findet man ein Mittel, ihn unmittelbar aus der Schwefel-Verbindung abzuscheiden, die man durch den schwefelsauren Strontian gebildet hat: um aber bei einer Verbindung des Baryts mit Hydrogen-Schwe-

*) Journal de l'Ecole Polytechnique, II. cahier.

fel ein Gleiches zu bewirken, muß man eine Substanz hinzuthun, welche die Hydrogen-Schwefel-Verbindung zu zersetzen, und mit dem Schwefel zu einer unauflößlichen Verbindung sich zu vereinigen vermag.

Die Eigenschaften, welche der Schwefel in die zahlreichen durch ihn möglichen Verbindungen überträgt, und welche denselben eigen sind, rühren also her: 1) von seiner Verwandtschaft zum Oxygen, welche in ihm die vorherrschende ist: die aus der gegenseitigen Einwirkung zwischen beiden entspringende Säure, ändert sich nach der jedesmal möglichen Verdichtung des Oxygens; 2) von seiner Verwandtschaft gegen das Hydrogen, und 3) von seiner Verwandtschaft gegen die alkalischen Grundlagen. Die, vermittelst dieser Verwandtschaften vereinigten Bestandtheile, äussern eine gegenseitige Einwirkung, wodurch veränderliche Verbindungen entstehen; oder es erleiden auch diese Verbindungen, wenn sie gebildet sind, dadurch Abänderungen, daß ihnen ein neuer Antheil einer ihrer Bestandtheilchen geboten wird, unter Umständen, wo dieser mit ihnen in Gegenwirkung treten kann.

349. Die übrigen Erden unterscheiden sich von denen, die man wegen ihrer Eigenschaften zu den Alkalien rechnen muß, durch ihre ganz andere Wirksamkeit gegen die Säuren. Selbst diejenigen, welche sich in den Säuren auflösen lassen, besitzen doch nicht die Eigenschaft, neutrale Verbindungen mit ihnen zu liefern, wodurch man einen Maßstab für die Größe ihres Sättigungs-Vermögens erhalten könnte. Der Widerstand ihrer Cohäsionskraft, selbst wenn sie sich im höchsten Grade der Zertheilung befinden, ist hinreichend, um sie für die schwachen Säuren unauflößlich zu machen. Außerdem

besitzen sie mehr oder weniger die Eigenschaft, sich mit den Alkalien zu verbinden, so daß sie zwischen den Säuren und Alkalien die Mitte zu halten, und dadurch den Oxyden nahe zu kommen scheinen. Was ihnen sämmtlich gemein ist, zeichnet sie aber zu wenig aus, als daß man von ihren allgemeinen Eigenschaften handeln könnte: man muß jede Art besonders betrachten.

Die Alaunerde besitzt eine fast gleiche Neigung, sich mit den Säuren und Alkalien zu verbinden; doch darf ihre Cohäsionskraft für diese beiden Arten der Verbindung nicht gar zu wirksam seyn. Die Kohlensäure z. B. vermag nicht, sie unmittelbar aufzulösen, und läßt sie sogar fahren, wenn man sie aus einer sauren Verbindung, vermittelst eines kohlensauren Salzes, niederschlägt, wobei sie in den festen Zustand übergeht: oder wenigstens scheint die Alaunerde nach den Beobachtungen, welche Theodor Saussüre in einer sehr interessanten Denkschrift über sie bekannt gemacht hat, *) nur im Verhältniß des bei ihrem Niederschlage mitgenommenen Alkali etwas Kohlensäure an sich zu behalten; aber das kohlensaure Wasser vermag einen geringen Theil von ihr aufzulösen.

Daß diese geringe Auflöslichkeit in der That nur von dem Widerstande der Cohäsionskraft herrühre, sieht man daraus, daß die Essigsäure, welche sonst fast gar nicht die Alaunerde auflöset, sich doch mit ihr verbinden kann, wenn man schwefelsaure Alaunerde und essigsaures Blei mischt. Die Alaunerde tritt dann, weil das Blei-Oxyd mit der Schwefelsäure ein unauflösliches Salz bildet, mit der Essigsäure in Verbindung.

*) Journal de Physique, Tom. LII.

Das Schwefel-Hydrogen hingegen vermag die Alaunerde nicht aufzulösen, und kann deswegen dazu dienen, sie von den alkalischen Erden abzuscheiden.

Unter allen Verbindungen der Alaunerde verdient ihre Verbindung mit der Schwefelsäure die meiste Aufmerksamkeit, sowohl wegen ihrer auszeichnenden Eigenschaften, als wegen der Wichtigkeit, die eine genaue Kenntniß derselben sowohl bei der chemischen Zerlegung, als besonders bei ihrer Anwendung in den Gewerben hat.

Bergmann *) hatte bemerkt, daß der Alaun gewöhnlich Kali enthalte, und daß seine Krystallisation dadurch befördert werde; allein er hatte über die Wirkung desselben keine entschiedene Meinung: er glaubte, es werde ein Ueberschuß von Säure dadurch verschluckt, und es lasse sich durch Alaunerde ersetzen; indessen sagt er anderswo, das Kali und Ammonium brächten als Neutral-Salze gleiche Wirkung hervor.

Chaptal, der ein helles Licht über die Gewerbe verbreitete, und die Vortheile zeigte, welche ihnen die Chemie verschaffen kann, ehe ihm noch die Beschützung derselben von der Regierung anvertrauet ward, fand bei den Arbeiten seiner Fabrik **) „daß man ohne Beihülfe der Alkalien nur einen „Brei, oder einen körnigen Niederschlag erhalte, worin sich „nichts von Krystallen zeigt," und daß Bergmanns Rath, den Ueberschuß von Säure in einer Alaun-Auflösung vermittelst der Alaunerde zu sättigen, wodurch nach dessen Meinung die Menge des krystallisirbaren Salzes vermehrt werden

*) De confect. alum.

**) Mémoires de l'Académie, 1788. — Annales de Chimie, Tom. XXII.

sollte, nicht ausführbar sei „Wenn man gebrannten oder rohen „Thon (argile) mit der sauren Lauge kochen läßt, so erfolgt „die Auflösung nur sehr langsam und bei starkem Kochen: „wenn die Lauge gesättigt scheint und filtrirt wird, so läßt „sie beim Erkalten einen großen Theil des vorher aufgelöß„ten Thones niederfallen: dunstet man die Auflösung in die„sem Zustande ab, so scheidet sich der Thon aus und bildet „einen Niederschlag, wodurch jede Krystallisation gehindert „wird."

Bei dem Verfolge der Operationen, mit deren Vervollkommnung er sich beschäftigte, hatte er bemerkt, daß man statt des Kali mit Vortheil schwefelsaures Kali anwenden könne, und Decroizille hatte eben dieselbe Beobachtung gemacht: er hatte auch gefunden, daß das schwefelsaure Ammonium einen ähnlichen Erfolg hervorbrachte.

Vauquelin hat seinerseits bemerkt *), daß die Alaunerde mit der Schwefelsäure nur eine körnige und blätterige Substanz bilde, die man nicht zur Krystallisation bringen kann; daß Kali oder Ammonium zum Krystallisiren unentbehrlich seyn; daß deren Verbindungen mit der Schwefelsäure ebenfalls diesen Zweck erfüllen; daß in dem römischen Alaun das Kali allein die Krystallisation bewirke, und daß die meisten übrigen Arten desselben Kali und Ammonium zugleich enthalten: er schätzt die Verhältnißmenge von einem dieser schwefelsauren Alkalien im Alaun auf 0,07; aber wahrscheinlich ist dieser Antheil, je nachdem man Kali oder Ammonium hat, veränderlich; dieß ist noch nicht bestimmt.

*) Annales de Chimie, Tom. XXII.

Er hat aus seinen Beobachtungen, die für die chemische Zerlegung wichtige Folgerung gezogen, daß eine erdige Substanz, aus welcher man vermittelst der Schwefelsäure unmittelbar Alaunkrystalle erhält, jedesmal Kali enthalten müsse, und er hat auf diese Weise das Dasein desselben in mehreren Steinen bewiesen, wo man es nicht vermuthete. Dieser Beweis zeigt, daß die meisten Arten von Thon und Mergel ein wenig Kali enthalten: wenigstens habe ich aus mehreren Arten, die ich untersucht habe, immer Alaun-Krystalle bekommen.

Der Alaun ist also nothwendig ein zusammengesetztes Salz; aber außer dem Kali und Ammonium kann er auch ungleiche Verhältnißtheile von Säure aufnehmen. Ich habe durchsichtige und an der Luft beständige Alaun-Krystalle aus verschiedenen Fabriken aufgelößt, und daraus, indem ich sie krystallisiren ließ, einen Rückstand erhalten, worin sich ein größerer oder geringerer Ueberschuß von Säure befand; ich habe aus diesem Rückstande zuweilen gesäuertes schwefelsaures Kali bekommen, welches für sich allein, und besonders durch Efflorescenz, krystallisirte.

Dagegen kann dieses Salz auch einen Ueberschuß von Grundlage enthalten, und dadurch bekommt es die Eigenschaft, würfelförmige Krystalle zu bilden, wie Vauquelin beobachtet hat, und wie schon Siefferts bemerkt hatte.

Endlich kann der Alaun eine gewisse Menge von schwefelsaurem Eisen enthalten. Man sieht also, wie mancherlei Abänderungen dieses Salz in seiner Zusammensetzung erleiden kann, ohne daß seine Durchsichtigkeit, seine Krystallisation und seine übrigen sichtbaren Eigenschaften dieselben anzeigen.

Man weiß, daß der römische und selbst den levantische Alaun, in der Färberei, für die hellen Farben der übrigen Arten vorgezogen werden: ich vermuthe, dieser Vorzug vor den durch unmittelbare Verbindung der Säure und der Alaunerde angefertigten Alaunarten, rühre vorzüglich von dem Ueberschuß an Säure her, den ich in den verschiedenen fabricirten Alaunarten gefunden habe; ob sich gleich dieser Ueberschuß weder durch die Krystallisations-Gestalt, noch durch die hygrometrische Eigenschaft verrieth.

Bei der Zerlegung des Alauns erhält man ebenfalls ungleiche Resultate. Wenn man seine Grundlage vermittelst einer kohlensauren Verbindung abscheidet; so hält der Niederschlag eine beträchtliche Verhältnißmenge von Säure und selbst von der alkalischen Grundlage zurück; denn wenn man denselben in Salpetersäure oder Salzsäure auflößt, so bekommt man durch die Krystallisation daraus Alaun. Wenn man die Alaunerde hingegen durch ein Alkali niederschlägt, und besonders wenn man sie nach dem Niederschlagen anhaltend mit einem Alkali digerirt; so wird ein viel geringerer Theil der Schwefelsäure zurückgehalten: löset man indessen diesen Niederschlag in Salpetersäure auf, so liefert die Auflösun mit einer Baryt-Auflösung noch eine schwefelsaure Verbindung. (I. §. 63. S. 97.)

Vauquelin hat die schwefelsaure Alaunerde vermittelst der Alaunerde selbst zerlegt, und gefunden, daß das schon von Baumé beobachtete, unauflösliche Salz, welches sich bildet, ausser der Säure auch Alkali in seiner Zusammensetzung enthalte.

Das Natron kann ebenfalls ein Bestandtheil der schwefelsauren Alaunerde werden, und ihr die Krystallisirbarkeit mittheilen, wie Berard nach Chaptal's Berichte gefunden hat; allein diese von mir untersuchten Krystalle sind auflöslicher als der Alaun, und zerfallen efflorescirend an der Luft.

Die Salpetersäure besitzt ebenfalls die Eigenschaft, mit der Alaunerde Krystalle zu liefern; wahrscheinlich geschieht dieß ebenfalls vermittelst einer alkalischen Grundlage.

350. Die Alaunerde löset sich in Kali und in Natron auf, wenn ihre Cohäsionskraft nicht sehr beträchtlich widersteht: diese Auflösung erträgt das Abdampfen, ohne daß sich die Alaunerde ausscheidet. Aus dieser Eigenschaft der Alaunerde, sich, ungeachtet ihrer Neigung zum festen Zustande, mit den Alkalien zu vereinigen, läßt es sich erklären, daß die Alkalien, wie wir eben gesehen haben, ihre Verbindung mit den Säuren verstärken; sie äussern nemlich ihre Verwandtschaft gegen die Alaunerde und gegen die Säure zugleich: auch erklärt diese Wechselwirkung zwischen den Alkalien und der Alaunerde, warum die Niederschläge des Alauns das zum Fällungsmittel dienende Alkali mit sich nehmen, und endlich vielleicht, warum man in einer großen Anzahl erdiger Zusammensetzungen, worin sich eine gewisse Verhältnißmenge Alaunerde befindet, auch Alkali antrift.

Der Kalk, dessen geringe Auflöslichkeit ihm nicht verstattet, anders als in sehr geringer Menge wirksam zu seyn, hat seine Neigung zur Vereinigung mit der Alaunerde in den Versuchen gezeigt, die man Scheel'n verdankt. *) Als er

*) Chemische Schriften; nach Hermbstädts Ausgabe, Bd. 2. S. 153. ff.

Kalkwasser auf Alaunerde goß, die aus dem Alaun niedergeschlagen war, und die sich nach seiner Beschreibung im gallertartigen Zustande befand; so verband sich der sämmtliche Kalk mit derselben: die Auflösung des schwefelsauren Kalks in Wasser, eben so auf die Alaunerde gegossen, bildete gar keine Verbindung; allein nach hinzugegossenem Kalkwasser, schlug sich nicht nur dessen Kalk, sondern auch der schwefelsaure Kalk vollständig nieder, und lieferte eine Verbindung, die man als ähnlich mit der Alaunverbindung, oder vielmehr mit der unauflöslichen Verbindung von Schwefelsäure und Alaunerde betrachten kann, weil sie aus Alaunerde, Schwefelsäure und Kalk bestand.

Die Verwandtschaft des Kalks gegen die Alaunerde zeigt sich gleichfalls, wenn man vermittelst des Ammoniums eine Verbindung niederschlägt, worin Alaunerde und Kalk aufgelößt sind: jene, welche durch das Ammonium nicht gefällt worden wäre, scheidet sich zum Theil mit dem Alaun aus.

Die Unwirksamkeit des Ammoniums gegen die Alaunerde erklärt sich aus der geringen Verdichtung, deren es, im Vergleich gegen Kali und Natron, mit Wasser verbunden, fähig ist: indessen löset es ein wenig von ihr auf, wenn es sie im höchsten Grade zertheilt antrift; *) und vorzüglich zeigt sich seine Wirksamkeit in den dreifachen Salzen, die es mit ihr bildet, wie wir bei der schwefelsauren Alaunerde gesehen haben.

Die Unauflöslichkeit der Talkerde, hindert die alkalische Wirksamkeit derselben unter den gewöhnlichen Umständen; allein man hat einen Beweis für ihre alkalische Einwirkung auf

*) System chemischer Kenntnisse, Th. II. — Wolffs Auszug, Th. I. S. 324.

die Alaunerde, sobald sie nicht mehr durch die Cohäsionskraft derselben gehindert wird. Wenn man nemlich vermittelst des Ammoniums eine Auflösung von Talk und Alaunerde niederschlägt; so wird der Talk — der sonst aufgelößt geblieben, und in eine dreifache auflößliche Verbindung mit dem Ammonium zusammen getreten wäre, bis die Menge des letzten hinlänglich zugenommen hätte, um einen Theil von ihm abzuscheiden — vollständig mit der Alaunerde niedergeschlagen, und alsdann vermögen Kali und Natron, wodurch sich sonst die gefällte Alaunerde, wenn sie sich in keiner Verbindung befände, hätte auflösen lassen, ihre Trennung vom Talk nicht mehr zu bewirken; oder sie lösen nur einen Theil von ihr auf, den der Talk nicht fest an sich hält, wie Chenevix bemerkt hat. *)

Die Alaunerde zeigt einige Wirksamkeit gegen die Kieselerde; denn sie befördert, wenn sie in hinreichender Menge vorhanden ist, ihre Auflösung in den Säuren.

Strontian und Baryt, deren alkalische Wirksamkeit weit schwächer ist, **) vermögen die Hindernisse ihrer Vereinigung mit der Alaunerde nicht zu überwinden, und die Niederschläge, die man aus den gemischten Auflösungen von Alaunerde und Baryt erhalten hat, rühren nur von der Schwefelsäure her, welche die Alaunerde bei ihrer Fällung zurückhält,

---

*) Annales de Chimie, Tom. XXVIII. — Philos. Transact. 1802.

**) Sofern nemlich die Menge der Säure, die durch eine alkalische Erde neutralisirt werden kann, als Maßstab ihrer Alkalität angenommen wird. Die Talkerde neutralisirt eine grössere Menge von Säure, als Baryt und Strontian. F.

wie d'Arracq und Chenevix gezeigt haben: der Strontian aber kann so geringe Mengen von Schwefelsäure nicht sichtbar machen, weil er mit derselben eine auflöslichere Verbindung macht, als der Baryt.

Diese gegenseitige Einwirkung zwischen der Alaunerde und den Alkalien, bietet ein Mittel dar, zur Zersetzung solcher Salze, die ein feuerbeständiges Alkali und eine flüchtige Säure enthalten, wie das salpetersaure Kali und das salzsaure Natron. Die alkalische Grundlage richtet einen Theil ihrer Wirksamkeit auf die Alaunerde, und dadurch wird ihre Einwirkung auf die Säure geschwächt, während die Spannung der letztern durch die Hitze wächst, und endlich, (nach der von mir angegebenen Theorie über die Destillation) die Abscheidung derselben bewirkt. (245)

351. Die Einwirkung der Alaunerde auf das Wasser ist beträchtlich, aber sie ändert sich, wie die wichtigen Versuche von Theodor Saussüre beweisen, nach ihrem jedesmaligen Zustande. Dieser geschickte Naturforscher hat beobachtet, daß die Alaunerde bei ihrer Fällung aus dem Alaun nach den Umständen in ihrem Ansehn und ihren Eigenschaften ungleich ist: *) wenn die vorhandene Menge Wasser nur gerade zur Auflösung des Alauns hinreicht, woraus man durch reines oder durch kohlensaures Ammonium die Alaunerde niederschlägt; so wird dieselbe weiß, leicht, zerreiblich, sehr locker und hängt sich an die Zunge; er nennt sie schwammichte Alaunerde (Alumine spongieuse). Ist aber der Alaun in einer sehr großen Menge Wasser aufgelößt, so erhält man

*) Journal de Physique, Tom. LII.

nach dem Austrocknen des Niederschlages, bei gleicher Temperatur, eine durchscheinende gelbe, zerbrechliche Masse, die gar kein erdiges Ansehen hat, sich gar nicht an die Zunge anhängt, und bei gleichem Gewicht zehn- oder zwölfmal weniger Raum einnimmt, als die schwammichte Alaunerde. Sie gleicht dem arabischen Gummi, oder einer ausgetrockneten Gallerte: er nennt sie gallertartige Alaunerde. (Alumine gélatineuse). Man möchte wünschen, daß er untersucht hätte, ob dieser Unterschied nicht von den Verhältnißmengen der Säure herrührt, den die Alaunerde unter beiden Umständen an sich halten kann.

Ohne Zweifel muß es für die Verbindung zwischen Alaunerde und Wasser noch mittlere Zustände geben; aber die Niederschläge, die man bei den Zerlegungen erhält, müssen am häufigsten der gallertartigen Alaunerde näher kommen.

Die schwammichte und die gallertartige Alaunerde enthalten gleich viel Wasser, wenn sie bei der Temperatur der Atmosphäre getrocknet sind; aber die erste bindet dasselbe viel schwächer und läßt es bei einer weit geringern Hitze fahren: hundert Theile schwammichter Alaunerde verlieren, bei einer Glühhitze, die aber geringer ist, als diejenige, wobei das Silber schmilzt, 58 Theile an Gewicht: 100 Theile gallertartiger Alaunerde verlieren nur $48\frac{1}{4}$ bei 130° des Wedgwoodschen Thermometers, und nur 43 Theile bei der Weißglühhitze.

Saussüre hält die schwammichte Alaunerde, wenn sie ihre 58 Theile Wasser verloren hat, für durchaus wasserfrei, welches mir nicht erwiesen scheint: es ist sogar wahrscheinlich, daß sie irgend einen Theil Wasser in eben demselben Zustande

an sich halte, worin es sich mit der gallertartigen Alaunerde vereint befindet: daß dieses Wasser der Wirksamkeit der Hitze widerstehe, und daß es sich in beiden durch irgend ein Mittel offenbaren könnte, wodurch es zersetzt würde, das heißt durch die Einwirkung irgend einer brennbaren Substanz.

Er behauptet, Wedgwood's pyrometrische Cylinder verlören ihr sämtliches Wasser bei den ersten Graden der Hitze: einer, den er der Einwirkung des Feuers aussetzte, verlor von 29° bis zu 170° nichts merkliches. Aber diese Cylinder sind, wie er selbst bemerkt, unter sich sehr ungleich: Wedgwood konnte diejenigen, die er versucht hat, bis zu 240° bringen, und er beobachtete, daß ein Cylinder bei den letzten Theilen der Scale beinahe noch 2 Gran verlohr; man kann aber bei einem so geübten Naturforscher einen so beträchtlichen Beobachtungsfehler nicht vermuthen.

Saussüre's Beobachtungen zeigen, wie unsicher die Bestimmungen über die Alaunerde bei chemischen Zerlegungen seyn können: wenn man eine gallertartige Alaunerde bis zum Weißglühen erhitzt — eine Sorgfalt, die man selten bei einer aus der Zerlegung erhaltenen Alaunerde anwendet — so enthält sie noch 0,15 Wasser. Er schätzt, nach seinen Versuchen, die Alaunerde im Alaun nur auf 0,09, und er bringt hierbei die Säure nicht mit in Anschlag, die noch in dem Niederschlage gebunden seyn kann.

Obgleich die Alaunerde, nach diesen Versuchen, eine starke Verwandtschaft gegen das Wasser zeigt, und obgleich daher mehrere ihrer Eigenschaften, und besonders die Geschmeidigkeit und Klebrigkeit entspringen, die sie außer der Verbindung mit den Säuren zeigt, und wodurch sie für die Gewerbe so

nützlich wird; so reicht doch die Einwirkung des Wassers auf sie nicht zu ihrer Auflösung hin: man sieht hieraus, wie wichtig die Rücksicht auf die Cohäsionskraft ist, um die Verwandtschaften kennen zu lernen, die unter manchen Umständen gebunden, unter andern dagegen thätig werden, und dann Erscheinungen hervorbringen, zu welchen man ohne jene Rücksicht nur nichtige Ursachen erdichtet.

352. Die Kieselerde ist mehr zur Verbindung mit den Alkalien, als mit den Säuren geneigt: wenn man sie, frisch niedergeschlagen, mit Kali kochen läßt, so lößt sie sich in beträchtlicher Menge darin auf, da sie, unter gleichen Umständen, von der Schwefelsäure gar nicht aufgelößt wird*).

Ob sie gleich keine größere Cohäsionskraft zu besitzen scheint, als die Alaunerde, indem der Saphir und Korund härter sind, als die Steine, worin die Kieselerde vorherrscht; so zeigt sie doch im Allgemeinen diese Eigenschaft weit stärker, weil sie wenig Verwandtschaft gegen das Wasser hat, die bei der Alaunerde so stark ist. Wenn man die Kieselerde in einigen Wassern findet, so kommt dies nur von der Einwirkung der Salze auf sie her; so hat Black gezeigt, daß das Wasser des Geisers ein wenig Kali enthält, vermittelst dessen die Kieselerde in ihm aufgelößt ist.

Ihre Verbindungen mit Alkalien werden desto mehr durch ihre Cohäsionskraft erschwert, je mehr eben diese Cohäsionskraft dem alkalischen Stoffe eigen ist. Daher kommt es, daß sich die Kieselerde nur in Kali und Natron auflöset, die sich sehr concentrirt im tropfbaren Zustande befinden können:

---

*) Bergmann, de terra siliceâ op. Tom. II.

wahrscheinlich liegt hierin auch der Grund, warum sie vom Kalk nicht aufgelößt wird; obgleich die Eigenschaften des Mörtels (mortier) beweisen, daß beide Substanzen kräftig auf einander einwirken. Die Wirksamkeit des Baryts, Strontians und Talks auf die Kieselerde sind noch nicht bekannt *).

Wenn man mit der Verbindung zwischen Kali und Kieselerde (Kiesel-Kali) eine Säure mischt, so erhält man, nach der Menge des Wassers, verschiedene Erscheinungen. Wenn das Kiesel-Kali nur in 16 Theilen Wasser aufgelößt ist, so bewirkt die Schwefelsäure darin keinen Niederschlag; wenigstens 24 Theile Wasser sind erforderlich, wenn es entstehen soll: im ersten Fall wirkt die Salzverbindung hinlänglich auf die Kieselerde, um sie aufgelößt zu erhalten; aber die ungleiche Auflöslichkeit bewirkt zuletzt eine Abscheidung, bei welcher das schwefelsaure Salz mit dem Wasser verbunden bleibt; doch hält die Kieselerde einen Antheil Kali zurück, wodurch sie, wie Bergemann bemerkt, vor dem Löthrohr schmelzbar wird. Das Wasser trennt die Verbindung des Kali und der Säure mit der Kieselerde nur durch seine überlegene Verwandtschaft gegen die beiden ersten, doch hängt der Erfolg von seiner Menge ab **).

---

*) Die höchst sinnreiche Klaprothische Zerlegungsmethode durch Baryt, zeigt deutlich eine sehr wirksame Verwandtschaft des Baryts gegen Kiesel und Alaunerde. Man sehe Klaproth's Beiträge zur chemischen Kenntniß der Mineralkörper, Theil III. S. 240 ff. F.

**) Die hier angeführten Thatsachen bedürfen einiger Berichtigung. Eine Auflösung von Kiesel-Kali im Wasser, wird durch jede Säure zersetzt, und die Kieselerde niedergeschlagen, wofern

Alle Säuren vermögen die Kieselerde aufzulösen, doch nur, wann sie ihre Cohäsionskraft durch die Einwirkung eines Auflösungsmittels, wie Kali oder Natron, schon sehr geschwächt antreffen; so daß sie einen Niederschlag derselben, nach dem sie ihn bewirkt haben, wieder auflösen, wofern man ihm nur nicht Zeit läßt, sich erst zu körnen: sie halten die Kieselerde desto stärker an sich, je kräftiger ihre Wirksamkeit ist; daher ist die Salzsäure den übrigen, außer der Flußspatsäure, in dieser Hinsicht überlegen: wenn aber auch kein Ueberschuß von Säure vorhanden ist, so bleibt dennoch die Kieselerde in einer Verbindung mit Alkali und Säure, weil diese beiderseits auf sie einwirken, so lange aufgelößt, bis ihre Cohäsionskraft durch das Austrocknen hinlänglich zum Widerstande gegen die Auflösungsmittel verstärkt ist: daher rühren jene gallertartigen Rückstände, die man durch das Abdampfen der Auflösungen bei der Zerlegung mehrerer Mineralien erhält, und aus welchen man die Kieselerde nur mittelst eines starken Austrocknens abzuscheiden vermag.

Die Flußspatsäure, deren Wirksamkeit sehr groß ist (I. §. 87. S. 139.), wirkt eben dadurch viel kräftiger als die übri-

---

nicht zuviel Wasser zugegen ist. Enthält aber die Auflösung etwa 20 oder mehr Theile Wasser gegen einen Theil Kiesel-Kali, so bewirkt eine hinzugesetzte Säure keinen Niederschlag; es mag nun das Alkali, oder die Säure, oder keines von beiden vorwalten. Man kann diese Erscheinung wohl nicht dem in der Flüssigkeit enthaltenen Salze, sondern man muß sie einer auflösenden Kraft des Wassers zuschreiben, denn sonst müßte die Erscheinung gerade umgekehrt sein. Nicht die concentrirte, sondern die verdünnte Auflösung müßte einen Niederschlag geben. F.

gen Säuren auf die Kieselerde: sie lößt sie, ungeachtet der Cohäsion die sie im Glase besitzt, auf: sie reißt einen Theil von ihr im gasförmigen Zustande mit sich fort; doch läßt das damit geschwängerte Gas, wenn es sich mit Wasser verbindet, durch die Einwirkung desselben einen Theil der Kieselerde wieder fahren, welcher höchst wahrscheinlich beim Niederschlagen ein wenig Flußspatsäure gebunden hält, wie man aus dem nachfolgenden Versuche, und besonders aus der Aehnlichkeit mit andern Verbindungen schließen kann, die durch die Einwirkung des Wassers, nach der Verschiedenheit der in ihnen sich bildenden Verhältnißmengen in einen auflöslicheren und in einen anderen weniger auflöslichen Theil geschieden werden.

Wenn man die Flußspathsäure mit einem Alkali sättigt, worin Kieselerde aufgelößt ist, so enthält der sich bildende Niederschlag, nach Bergmann's Bemerkung, nicht nur ein wenig Flußspathsäure; sondern er bildet eine dreifache Verbindung, die einigermaßen im Wasser auflöslich, und durch die Hitze weit leichter zu schmelzen ist, als der bloß durch Wasser bewirkte Niederschlag.

353. Die von Vauquelin entdeckte Glycin-Erde nähert sich in ihren Eigenschaften der Alaunerde; doch scheint sie eine weit größere Neigung zur Verbindung mit den Säuren zu besitzen: der süßliche Geschmack ihrer Verbindungen scheint eine große Sättigung anzuzeigen, so daß sie wohl in der That alkalisch sein möchte. Ihre Eigenschaft, mit dem kohlensauren Ammonium eine dreifache Verbindung zu bilden, ist dem geschickten Chemiker, der sie gefunden hat, zu ihrem Abscheiden von der Alaunerde behülflich gewesen; allein

diese Verbindung ist schwach, weil das bloße Sieden schon hinreicht, diese Erde niederzuschlagen, und das kohlensaure Ammonium davon zu trennen.

Die von dem berühmten Klaproth entdeckte Zirkon-Erde scheint gegen die Säuren weniger wirksam, da sie sich nur, wenn sie sehr zertheilt ist, in ihnen auflöset: sie läßt sie bei der Einwirkung der Wärme leicht wieder fahren: sie bildet mit der Schwefelsäure ein unauflösliches Salz: sie wird von den Alkalien nicht angegriffen, doch vermögen dieselben, wenn sich ihre Wirksamkeit mit der Einwirkung der Kohlensäure vereinigt, diese Erde in einem sehr zertheilten Zustande aufzulösen: man möchte sagen, daß sie sich schon in einem gewissen Zustand von Sättigung befinden müsse.

Die Ytter-Erde ist bis jetzt so wenig untersucht, daß man ihre unterscheidenden Eigenschaften nur unvollkommen kennt.

So besitzen also einige Erden die sämmtlichen Eigenschaften der Alkalien; man kann sie von diesen nur durch die veränderlichen Erscheinungen der Cohäsionskraft unterscheiden. Auch ist ihre Absonderung von den Alkalien nicht einmal durch ihre eigne, sondern nur durch die Unauflöslichkeit einiger ihrer Verbindungen veranlaßt.

Die Unauflöslichkeit, welche mit einer sehr großen alkalischen Kraft verbunden sein kann, hat zu der Ausschließung der Talkerde von den Alkalien Veranlassung gegeben, ob sie gleich an Sättigungs-Vermögen nur dem Ammoninm nachsteht.

Wir haben Erden gefunden, die in ihren Eigenschaften von denen abweichen, worin die alkalischen Eigenschaften vollstän-

vollständig vorhanden sind; diese müssen als eigne Substanzen von den übrigen getrennt werden. Die Erden besitzen also durchaus keinen allgemeinen Charakter, sondern jede wirkt gegen die übrigen Substanzen auf eigne Art; doch beruhen ihre Eigenschaften vorzüglich auf ihrem Verhalten gegen die Säuren, gegen die Alkalien und gegen das Wasser, und außerdem auf ihrer Cohäsionskraft.

Drittes Kapitel.

Von der Wechselwirkung der Alkalien und Erden beim Schmelzen.

---

354. Ich habe die Eigenschaften der alkalischen Substanzen mit Rücksicht auf ihre secundären Verwandtschaften untersucht: ich habe ihre Eigenschaft, die Säuren zu neutralisiren, als ihren herrschenden Charakter angesehn: ich habe ihr Sättigungsvermögen verglichen: ich habe den Einfluß ihrer ungleichen Auflöslichkeit unter allerlei Umständen, ausgenommen bei einer großen Hitze, zu bestimmen gesucht. So lange die Alkalität durch die Sättigung versteckt bleibt, ist die Unauflöslichkeit — diese auszeichnende Eigenschaft der Erden — in Vereinigung mit der größern oder geringern Auflöslichkeit der Säuren, die Hauptursache, durch welche die Eigenschaften ihrer Verbindungen mit den Säuren bestimmt werden, und nach welcher sich bei neutralen Mischungen die Wahl entscheidet, die jede Grundlage zwischen verschiedenen Säuren treffen kann, um eine gleiche Stufe der Sättigung zu bewirken (I. §. 71. S. 111).

Diese Unauflöslichkeit, welche das Unterscheidungsmerkmal der Erden ausmacht, wenn sie in absoluter Stärke, entweder bei einer Substanz selbst, oder bei gewissen genau untersuchten Verbindungen derselben, vorhanden ist, findet sich aber nicht immer mit der ganzen Fülle alkalischer Eigenschaften verbunden; denn wir haben erdige Substanzen angetroffen, worin die alkalischen Beschaffenheiten nur unvollkommen gefunden werden, oder die in ihren Bestrebungen zur Verbindung sogar den Säuren ähnlich sind, und die sowohl mit den Säuren, als mit den Alkalien, nur solche Eigenschaften zeigen, die ihnen allein zukommen: wir haben sie daher hiedurch von den Alkalien unterschieden.

Ich werde in diesem Kapitel die gegenseitige Wirksamkeit untersuchen, welche diese mancherlei Substanzen äußern können, wenn sie durch die Hitze allein in den tropfbaren Zustand gerathen, und dadurch das Hinderniß der Cohäsion gehoben wird.

Bei der Wechselwirkung der alkalischen und erdigen Substanzen, vermittelst der Wärme, hält es weit schwerer, die Wirkungen, welche von ihrem gegenseitigen Streben zur Vereinigung herrühren, von denen zu unterscheiden, die durch gegenseitige Wirksamkeit der Massentheilchen hervorgebracht werden, als bei den bisher von uns untersuchten Erscheinungen, 1) weil sie immer zwischen Substanzen erfolgen, deren Cohäsionskraft plötzlich sehr groß wird, sobald die Ursache abnimmt, wodurch sie unmerklich wurde, 2) weil die innere Stärke dieser Ursache, nemlich die Expansivkraft der Wärme, innerhalb einer sehr großen Scale veränderlich ist, welche sie sehr rasch durchlaufen kann, deren verschiedene Grade sich

aber doch nicht leicht und bestimmt von einander unterscheiden lassen. Hieraus folgt, daß die Ursachen der meisten Erscheinungen, worauf ich jetzt aufmerksam machen will, nur dunkel und unsicher erkannt werden können, und daß man daher sich oft darauf einschränken müsse, einige Resultate der Beobachtung anzumerken (ohne sie zu erklären).

355. Indessen wird man noch bei der Wechselwirkung der Substanzen, die man der Einwirkung des Feuers aussetzt, die Folgen der Verwandtschaft gewahr, durch welche die Verbindungen entstehen. Die Säuren z. B., die, ungeachtet ihrer Flüchtigkeit, den Einwirkungen des Feuers, in ihren Verbindungen mit den alkalischen Erden, zu widerstehen vermögen, beschleunigen doch deren Schmelzen und befördern ihre Verglasung: der schwefelsaure Kalk zerfließt bei starkem Feuer zu einem durchsichtigen Glase *): der schwefelsaure Baryt verglaset sich, auch sogar der flußspathsaure Kalk, worin sich die Säure vermöge ihrer starken Verwandtschaft, ungeachtet ihrer eigenthümlichen Flüchtigkeit, zu behaupten vermag.

Die Wirkung der Säuren muß abhängig seyn von der Kräftigkeit ihrer Verwandtschaft, von ihrer natürlichen Feuerbeständigkeit, oder von ihrer eigenen Schmelzbarkeit: so muß die Flußspathsäure beträchtliche Wirkungen hervorbringen, durch die Stärke ihrer Verwandtschaftskraft — die Phosphorsäure durch ihre Verwandtschaft und ihre Feuerbeständigkeit — und die Boraxsäure durch ihre Feuerbeständigkeit und ihre

*) Darcet mémoire sur l'action d'un feu long-temps continué.

Schmelzbarkeit. Die Wirkung der Grundlagen muß, da sie sich an Feuerbeständigkeit ziemlich gleich sind, von der Stärke ihrer Verwandtschaft und ihrer eigenthümlichen Schmelzbarkeit abhängen. In der letzten Rücksicht müssen Kali und Natron bei dieser Reihe von Erscheinungen kräftiger wirken, als der Kalk: der Talk, der an sich noch unauflöslicher ist, muß ungeachtet seiner kräftigen Verwandtschaft, doch geringere Wirkung hervorbringen: auch läßt er den größten Theil flüchtiger Säuren, womit er verbunden war, fahren; doch hält er, wie ich mich davon versichert habe, einen Theil derselben zurück.

Die Verbindungen aus zweien Substanzen, welche beide auf die Erden kräftig einwirken können, und welche dadurch die eigene Cohäsionskraft einer jeden vermindern, müssen zur Beförderung der Wirkungen der Hitze auf die übrigen Substanzen sehr dienlich sein: daher ist das boraxsaure Natron, nebst den phosphorsauren Salzen so vortheilhaft, um die übrigen Substanzen in ihrem Fluß mit hineinzuziehen.

Bei der Prüfung der Resultate aller Versuche über die Schmelzbarkeit der reinen Erden, findet man, daß Kalk und Talk die einzigen sind, bei welchen man nur zweifelhafte Anzeigen von Schmelzung, sowohl beim stärksten Ofenfeuer, als bei der Hitze großer Brenngläser, und selbst auch bei derjenigen erhalten hat, die man durch das Einströmen von Oxygengas auf eine glühende Kohle hervorbringt; vermöge des letzten Mittels aber hat man die Kieselerde, die Alaunerde und den Baryt erweicht: *) man könnte diese Wirkung einem Antheil

*) Versuch einer Schmelzkunst, von Ehrmann und Lavoisier.

von Alkali zuschreiben, der von der Kohle herkäme, und auf diese Erden eingewirkt hätte; aber Hare, der die Hitze des mit Oxygengas verbrannten Hydrogengases dazu anwandte, sagt,*) daß er Baryt, Alaunerde und Kieselerde, eben sowohl auf einer silbernen Unterlage, als auf einer Kohle in Fluß gebracht habe, aber nur sehr zweifelhafte Anzeigen von Schmelzung bei Kalk und Talk habe erhalten können, so daß man diese beiden Erden, und besonders den Talk, für die unschmelzbarsten halten muß.

356. Die Erden und Alkalien zeigen bei ihrer Wechselwirkung, wodurch ihre Schmelzung beschleunigt wird, eine Kraft, die mit ihren Eigenschaften bei der gewöhnlichen Temperatur sichtbar übereinstimmt. Die Kieselerde zeigt eine geringe Einwirkung auf die Alaunerde; der Kalk hingegen schmilzt durch die bloße Berührung mit der in den Schmelztiegeln enthaltenen Alaunerde: dadurch wurde Darcet, der zuerst die Wirkungen einer großen Hitze auf die einzelnen oder gemischten Mineralien mit Genauigkeit bestimmte, zu der Meinung verleitet, diese Erde sey für sich allein schmelzbar, und befördere das Fließen der übrigen Erden. Kali und Natron, welche die Kieselerde und Alaunerde auflösen, befördern deren Fluß auch weit mehr, als man es von ihrer eigenen Schmelzbarkeit allein erwarten sollte. Wenn der Fluß vermöge der Hitze und der wechselseitigen Einwirkung zugleich bewirkt ist, so nimmt die Verbindung wieder den festen Zustand an, wenn sie in eine niedrigere Temperatur kommt, als zum Bewirken der Schmelzung erforderlich war. Abgesondert würde

*) Mémoir on the Supply etc.

jede Substanz nur dem Gesetz ihrer eigenen Cohäsionskraft folgen.

Es entstehet daher eine dauernde Verbindung, und sie besitzt Eigenschaften, die aus der gegenseitigen Einwirkung entspringen: das specifische Gewicht muß geringer seyn; die Schmelzbarkeit aber weit größer als bei den einzelnen Substanzen: die sonst im Wasser auflößlichen Substanzen sind es jetzt nicht mehr, und die Cohäsionskraft kann sogar der Einwirkung der Säuren auf die Alkalien in einer verglasten Verbindung widerstehen, wenn die Alkalien nicht in zu großer Verhältnißmenge vorhanden sind.

Man bedient sich der Einwirkung der feuerbeständigen Alkalien auf die Kieselerde zur Verfertigung des Glases: um aber demselben manche Eigenschaften zu verschaffen, besonders um es weniger zerbrechlich zu machen, setzt man Kalkerde hinzu, deren Menge durch ihre Unschmelzbarkeit beschränkt wird.

Je größer die Hitze ist, welcher man die verglasbare Mischung aussetzt: eine desto größere Menge Kieselerde kann sich in dem Glase befinden; allein bei einer hohen Temperatur werden das Kali und Natron flüchtig: der ganze Antheil derselben, der durch die Kieselerde nicht kräftig genug gebunden ist, entweicht daher; so daß die Verhältnißmenge der Kieselerde größer und die des Alkali kleiner wird, bis zu dem Punkte des Gleichgewichts zwischen der ausdehnenden Einwirkung der Wärme auf das Alkali und die Kieselerde, und zwischen der Wirksamkeit, womit die Kieselerde das Alkali an sich zu halten sucht: man findet bei diesen Wirkungen die allgemeinen Gesetze der Verbindungen wieder.

Zur Verfertigung des Glases bedarf man Gefäße, die für sich der stärksten Hitze, und zugleich der Einwirkung des Glases widerstehen. Die Alaunerde genüget allein dem ersten Zweck, aber sie löst sich in den Alkalien auf; zum Theil freilich erschöpft sich die Wirksamkeit der Alkalien an der Kieselerde, doch bleibt sie in dem Glase noch ziemlich kräftig: man kann ihr nur durch die Cohäsionskraft Widerstand leisten, die man der Alaunerde durch eine vorläufige Austrocknung, und durch eine starke Hitze verschaft hat; dennoch gerathen die Schmelztiegel zum Theil in Fluß, und vereinigen sich mit der Glasmasse: diese Wirkung läßt sich bloß verringern, nicht aufheben. Die Eigenschaften des Glases also, sammt allen zum Glasmachen gehörigen Bedingungen, lassen sich aus den Eigenschaften der Substanzen ableiten, woraus es verfertigt wird, und aus den Umständen, die mit dem Glasmachen verbunden sind, wie Loysel dieß in einer vortreflichen Abhandlung gethan hat. *)

357. Wenn das Glas in Fluß gehalten wird, so bilden sich, wie Keir bemerkt hat, Krystalle am Boden des Tiegels; diese Krystallisation hat ohne Zweifel mit derjenigen, die in einer tropfbaren Flüssigkeit statt findet, viel Aehnlichkeit. Es würde von Wichtigkeit seyn, die Verhältnißmengen der Substanzen, woraus diese Krystalle bestehen, zu untersuchen, und sie mit denen in der Glasmasse, woraus sie entstanden sind, zu vergleichen: die letzte Verbindung muß schmelzbarer seyn, damit die symmetrische Anordnung der krystallinischen Massentheilchen in einer tropfbaren Flüssigkeit, wie bei den Salzen, zu Stande kommen könne.

---

*) Essai sur l'art de la Verrerie.

Wenn sich ein Glas sehr langsam abkühlt, so können sich dabei ebenfalls die unschmelzbarsten Substanzen abscheiden, und dabei die Krystall-Form entweder gar nicht, oder nur unvollkommen annehmen, wodurch eine Materie, die beim schnelleren Abkühlen im Zustande des Glases geblieben wäre, ein steinartiges Ansehn erhalten kann; daher verlieren die Laven, die sich im Zustande des Glases befanden, das Ansehn desselben bei ihrem langsamen Abkühlen, nach Halls Beobachtung.

Eine andere Beobachtung desselben ist von eben so großer Erheblichkeit, daß nemlich nach der Abscheidung, die Substanz die sich zum Theil nur noch in dem Zustande des Gemenges befindet, einer weit höheren Temperatur bedarf, als wobei sie im glasigen Zustande geschmolzen bleiben konnte. Kirwan *) erklärt diese Erscheinung sehr richtig aus der Cohäsion, die in den unschmelzbarsten Substanzen entsteht, indem sie sich ausscheiden, und nun nicht mehr gegen die übrigen Theile jene wechselseitige Einwirkung äussern, wodurch die gemeinsame Schmelzbarkeit in dem glasigen Zustande vergrössert wurde; er bemerkt aber zugleich, daß man diese Wirkung nicht mit einer Folge der Verdunstung verwechseln müsse, welche die in einem Glase befindlichen Alkalien erleiden, und vermöge deren ein lange in Fluß gehaltenes Glas eben dadurch härter wird; und man weiß, daß die Laven ebenfalls Alkali enthalten.

Wenn die bisherigen Bemerkungen auch nicht zu einer vollständigen Erklärung der Erscheinungen beim Glasmachen und derjenigen Eigenschaften führen können, wodurch sich die

*) Observ. on the proofs of the Huittonian theory.

Art von Verbindung, welche das Glas bildet, auszeichnet; so können sie doch dienen, die Ursachen derselben bemerklich zu machen, die ich noch einmal wiederholen will.

358. Wenn man zwei veste Körper der Hitze aussetzt, so wirkt die wechselseitige Anziehung der mit einander in Berührung befindlichen Theilchen, gemeinschaftlich mit der Ausdehnungskraft der Wärme, dem Widerstande der Cohäsion in jedem dieser beiden Körper entgegen; daher können zwei gleich unschmelzbare Substanzen einander zu Schmelzmitteln dienen: die gegenseitige Einwirkung geht dem Fließen vorher, beschleunigt dasselbe, und bestimmt nach den Umständen die Verhältnißmengen der schmelzenden Substanzen.

Solche Substanzen, die vermöge ihrer kräftigen Wirksamkeit eine gegenseitige Sättigung ihrer Eigenschaften hervorzubringen vermögen, bringen beim Verglasen stärkere Wirkungen hervor, als diejenigen, worin sich diese Anlage nicht zeigt, wenn ihre Flüchtigkeit dabei nicht entgegenstrebt, oder doch durch die Kraft, vermöge deren die Verbindung erfolgt, überwunden werden kann.

Die Schmelzbarkeit, welche eine Substanz für sich allein besitzt, ist ebenfalls eine ihrer Wirksamkeit beförderliche Eigenschaft, die sich mit der vorherigen verbinden kann.

Bei den Verbindungen, die sich in einem Zustande der Sättigung befinden, sind die Bestandtheile ebenfalls noch wirksam, sobald die Hitze die Folgen ihrer gegenseitigen Verdichtung aufgehoben hat, und alsdann kann ihre natürliche Schmelzbarkeit sich eben so wie sonst wirksam zeigen.

Die gegenseitige Einwirkung der Bestandtheile dieser Verbindungen wird um so viel geschwächt, als die übrigen vor-

handenen Substanzen auf sie einzuwirken vermögen. Daher kommt es, daß ein flüchtiger Bestandtheil schon bei einer Wärme frei werden kann, welcher er, ohne diese Ursache, zu widerstehen vermocht hätte: daher werden das schwefelsaure Natron und Kali beim Verglasen zerlegt, und daher können ihre alkalischen Grundlagen als Bestandtheile in das Glas eingehen. Wenn sich die verglaßten Theile einander hinlänglich genähert befinden, um nur eine gemeinsame und abgeleitete Wirksamkeit zu besitzen; so ist das Glas durchsichtig, seine Bestandtheile äußern nicht jeder eine eigenthümliche Einwirkung auf die Lichtstrahlen, man muß es als eine vollständige und gleichförmige Auflösung, als eine gleichartige Substanz betrachten: sobald sich aber die Theile bei der Erniedrigung der Temperatur, von einander trennen, und jeder für sich auf eigenthümliche Weise wirksam sein kann, so wird das Glas undurchsichtig und bekommt ein erdichtes Ansehn. Diese Wirkung rührt von der zu großen Cohäsionskraft her, die manchen Substanzen eigen ist, während andere noch in tropfbarem Zustande bleiben: diese Ursache schränkt die Menge des Kalks ein, den man zu den aus Erde und Alkali bestehenden Gläsern hinzusetzen kann, und der ungeachtet seiner alkalischen Eigenschaften nicht über 0,07 der Kieselerde betragen darf. Ueberschreitet man diese Menge *), so schlägt sich der Kalk, ob er gleich vollkommen geschmolzen war, beim Abkühlen nieder, trennt sich vom Alkali, und die Glasmasse wird undurchsichtig.

Da die Eigenschaften der Bestandtheile in dem Glase ge-

*) Essai sur l'art de la Verrerie.

meinsam geworden und fast auf ihr mittleres Maaß gebracht sind; so wird das Alkali darin unauflößlich, selbst gegen die Säuren; die Kieselerde hingegen bekommt eine große Schmelzbarkeit: durch Kalk wird die Schmelzbarkeit geschwächt, durch Bleioxyd verstärkt.

359. Auch ohne die Beihülfe des Feuers bilden sich häufig Mischungen oder Verbindungen, die den Erzeugnissen der Verglasung sehr ähnlich sind, das heißt, wobei die einfachen Substanzen eine Vereinigung eingehen, die ihre Eigenschaften gemeinsam macht: die daraus entspringende Cohäsionskraft ist nicht nur der vom Schmelzen herrührenden gleich, sondern sie kann noch weit stärker werden, als sie in allen verglaßten Substanzen ist: diese Verbindungen können ebenfalls, nach den jedesmaligen Umständen ihres Entstehens, ungleiche Verhältnißmengen in ihre Zusammensetzung aufnehmen.

Die auf diese Weise gebildeten Verbindungen sind nicht bloß aus erdigen Substanzen zusammengesetzt, sie nehmen auch Oxyde, als Bestandtheile oder Gemengtheile auf, und man rechnet sie, wenn diese in einem gewissen Verhältniß darin vorhanden sind, zu den Erzen: in dieser Absonderung liegt etwas willkührliches, weil man dabei nicht bloß auf die Verhältnißmenge der Bestandtheile, sondern zugleich auf die Wichtigkeit sieht, die ihnen, nach ihrem Werth, oder nach ihrer Nützlichkeit, bei den Gewerben, zukommt.

Wenn diese Gemenge oder Verbindungen, mit den Erzeugnissen der Schmelzung durch das Feuer viele Eigenschaften gemein haben, so unterscheiden sie sich doch auch durch manches, wovon man sich Rechenschaft geben muß.

Bei einer vollständigen Schmelzung befindet sich die geschmolzene Substanz in einem gleichförmigen Zustande, ihre Eigenschaften entspringen aus den Eigenschaften ihrer sämmtlichen Bestandtheile: nur bei einem sehr langsamen Erkalten können besondere Verbindungen entstehen, die sich alsdann von den mehr schmelzbaren abscheiden.

Beim Schmelzen bleibt von flüchtigen Körpern nur soviel, als bei dem zum Fließen erforderlichen Grade der Hitze in Verbindung zurückgehalten werden kann.

Wenn sich im Gegentheil ein Gemenge oder eine Zusammensetzung durch einen allmähligen Ansatz der Theile bildet, so können sich mehrere Substanzen von ungleicher Mischung in Verhältnißmengen vereinigen, die nach den Zeitpunkten ihres Zutritts veränderlich sind: sie können in ihrer Zusammensetzung flüchtige Körper, z. B. Kohlensäure und Wasser, in größerer Menge zurückhalten, als wenn sie die zu ihrer Schmelzung nöthige Hitze ausgestanden hätten: sie können sogar Substanzen aufnehmen, die bei der Einwirkung des Feuers den in ihnen noch erkennbaren organischen Bau nicht hätten beibehalten können: kurz, sie bilden zwar zuweilen gleichförmige und durchsichtige Zusammensetzungen, oft aber muß man sie nur als Gemenge von verschiedenen Substanzen betrachten, deren jede mit den benachbarten nur an der Oberfläche, wo sie einander berühren, in Wechselwirkung steht.

Nach diesen Verschiedenheiten kann man die durch das Feuer hervorgebrachten Mineralien von denen unterscheiden, die sich durch das Aneinandersetzen ihrer Theile gebildet haben: hat aber die geschmolzene Substanz sich sehr langsam

abgekühlt, so hat sie dadurch, wie wir gesehen haben, ihre Gleichartigkeit einbüßen können, und alsdann kann es schwierig werden, über ihren Ursprung zu entscheiden.

359. Ein Mineral kann, welches auch sein Ursprung und seine Bildungsart sein mag, eine gewisse Verhältnißmenge von einer Substanz enthalten, die für sich allein eine große Auflöslichkeit besäße, aber dieselbe bei ihrer Verbindung mit festen Körpern einbüßt, deren Unauflöslichkeit durch sie verringert wird. So befinden sich Kali und Natron in dem Glase, welches desto schmelzbarer wird, je mehr es von ihnen enthält: man hat diese Alkalien ebenfalls in Mineralien angetroffen, die sich durch die Einwirkung des Feuers, oder auf einem andern Wege gebildet haben. Kennedy hat Kali in dem Bimstein, und Natron im Basalt gefunden: schon längst hatte Monnet Kali aus der Alaunerde von Tolfa erhalten: Bergemann und Vauquelin haben sie ebenfalls darin angetroffen; und da man fast aus jedem sorgfältig gewaschenen Thon durch Behandlung mit der Schwefelsäure Alaun erhält, so muß man daraus schließen, daß etwas Kali gewöhnlich mit dem Thon verbunden ist. Klaproth und Vauquelin haben Kali im Leucit und im Lepidolith gefunden, Vauquelin hat es aus dem sibirischen Feldspath erhalten, und die Verhältnißmenge dieser Alkalien kann so weit gehen, daß Klaproth 36 Natron aus 100 Theilen Kryolith erhalten hat *), da doch ein gutes Glas nicht über 0,25 Alkali auf 0,75 Kieselerde enthalten darf **): man kann daher

*) Klaproth's Beiträge u. s. w. Bd. III. S. 207.

**) Essai sur l'art de la Verrerie.

aus der Natur der Körper, die man in den Mineralien antrift, über den Ursprung derselben nichts schließen, es sey denn, daß diese Bestandtheile flüchtig wären.

Die Bestandtheile eines Minerals und deren wesentliche Eigenschaften, das heißt diejenigen, die von ihrer eigenthümlichen Wirksamkeit, oder von ihrem Bestreben zur Verbindung herrühren, können durch die Cohäsionskraft versteckt werden: ihre Vereinigung oder gegenseitige Verbindung zeigt dann nichs weiter, als die mechanischen Eigenschaften, die von der Cohäsion oder der Schwere herrühren, ferner diejenigen, die auf der mehr oder weniger symmetrischer Anordnung beruhen, in welche ihre Massentheilchen haben treten können, und endlich diejenigen, die von sehr unbedeutenden Zufällen bei der Zusammensetzung entstehen können, wozu die Farben gehören.

360. Ohne Zweifel kann man aus diesen Eigenschaften, zur Erkenntniß und Abtheilung dieser Mineralien Anzeigen hernehmen; aber nichts anderes, als die Bestimmung ihrer Bestandtheile, kann zu einer philosophischen Kenntniß ihrer Zusammensetzung führen, zu einer solchen, die alle möglichen Beziehungen einer einfachen oder zusammengesetzten Substanz gegen alle übrigen, und die sämmtlichen Vortheile umfaßt, die sie den Gewerben verschaffen kann.

Diese Anwendung der Chemie auf die Kenntniß der Mineralien, hat in unsern Zeiten durch die einsichtsvollen Arbeiten Klaproths, Vauquelins und mehrere Chemiker, die mit Erfolg in ihre Fußstapfen treten, eine große Vollkommenheit erreicht.

Wenn man indessen den vortreflichen Abriß über die Zerlegung der Steine zu Rathe zieht, den Vauquelin geliefert

hat *); so sieht man, daß sich diese Zerlegung bei ihren Fortschritten immer weiter vereinfacht hat, wie es in allen Theilen der Wissenschaften geht, die zu größerer Vollkommenheit gelangen; dahingegen Mineralogen, die sich eine eigene Bahn haben brechen wollen, ihre Wissenschaft durch abschreckende Schwierigkeiten fast unzugänglich gemacht haben.

Man muß zuerst bei der Anordnung dieser Zerlegung, die mineralogischen Charaktere des zu untersuchenden Körpers zu Rathe ziehen, ohne indessen auf diese Anzeigen einen zu großen Werth zu setzen. „Die Härte, sagt Vauquelin, ist eine Eigenschaft, worauf man nicht viel mehr „bauen muß, als auf die Farben. Einerlei Substanz besitzt, „nach den Umständen die bei ihrer Bildung statt gefunden „haben, vielerlei Abstufungen von Härte. . . . . Das „specifische Gewicht, läßt ebenfalls vieles unbestimmt und „ungewiß, weil man es sehr selten bei verschiedenen Abände„rungen desselben Körpers völlig gleich wieder findet, und da„gegen oft Mineralien von verschiedener Natur fast einerlei „specifisches Gewicht besitzen . . . . Die Form der Krystalle „ist in sehr vielen Fällen eben so wenig dazu tauglich, die Na„tur der Mineralien zu erkennen zu geben; denn bei vielen ist „sie sich gleich, oder scheint es wenigstens für unsere Sinne: „daher haben berühmte Mineralogen, weil sie diese Eigen„schaft zur Grundlage ihrer Systeme annahmen, sehr viele „nach ihrer Natur ganz verschiedene Körper mit einander ver„einigt, und andere vollkommen gleichartige, von einander „getrennt."

---

*) Annales de Chimie, Tom. XXX.

Will man einen Stein zerlegen, so bereitet man ihn dadurch vor, daß man ihn durch mechanische Mittel zu Pulver zerstößt: aber oft ist dieses Verfahren nicht hinreichend, um die Trennung der in Vereinigung befindlichen Substanzen durch die unmittelbare Einwirkung der anzuwendenden Reagentien möglich zu machen.

Man schmelzt daher solche Körper, deren Härte den Wirkungsmitteln der Zerlegung zu stark widersteht, mit einer beträchtlichen Verhältnißmenge Kali oder Natron: die hieraus entspringende Zusammensetzung wird nicht nur sehr auflößlich, sondern es bilden auch die einzelnen Verbindungen, die sonst bei ihrer Vereinigung noch eigenthümliche Beschaffenheiten zeigen, jetzt nur einen einzigen Körper, dessen sämmtliche Bestandtheile in allgemeiner Wechselwirkung stehen, und sich bei der Auflösung im Wasser, den chemischen Reagentien willig fügen. Wenn die Cohäsionskraft sehr beträchtlich ist; so reicht auch wohl die Wirksamkeit des Kali oder Natron nicht hin, sie gänzlich aufzuheben: so hat Chenevix den Demanth-Spath nicht anders als vermittelst des boraxsauren Natrons zum Schmelzen bringen können.

Wenn man auf diese Weise das Hinderniß der Cohäsionskraft überwunden hat, so ist das weitere erforderliche Verfahren demjenigen sehr ähnlich, wodurch man nach Scheele's Beispiel (326) die verschiedenen, in den Pflanzen befindlichen Säuren von einander unterscheidet und trennt. Einerseits scheidet man die etwa in der zu zerlegenden Substanz befindlichen Säuren vermittelst der ungleichen Auflößlichkeit ab, die ihre Verbindungen mit den alkalischen Grundlagen besitzen; von der andern Seite wendet man verschiedene Säuren an, um

Ver-

Verbindungen mit den erdigen oder metallischen Grundlagen hervorzubringen: man scheidet diejenigen, die sich unter gegebenen Umständen mit diesen Säuren nicht verbinden wollen, von denen, die sich dadurch auflösen lassen; man unterscheidet die letzten von einander, vermittelst der auflöslichen oder unauflöslichen Verbindungen, die sie mit den Säuren liefern können. Die Auflöslichkeit oder Unauflöslichkeit der unverbundenen Substanzen und ihrer mancherlei Verbindungen, sind also die Grundeigenschaft, wonach die Folge der Arbeiten bei der Analyse eines Körpers bestimmt werden muß, dessen Bestandtheile sich nicht durch eine unmittelbare Zerlegung darstellen lassen. Der schwierigste Theil der Arbeit besteht darin, solche Stoffe von einander zu scheiden, welche in den Eigenschaften, von denen man zu ihrer Unterscheidung Gebrauch machen will, einander sehr ähnlich sind: und der wichtigste Punkt den der zerlegende Chemiker zu erreichen suchen muß, ist, die Verhältnißmengen der Bestandtheile in den Verbindungen, die er trennt, oder bildet, mit Genauigkeit zu bestimmen.

Wenn das Mineral eine flüchtige Säure oder andere Substanz enthält, so ist in dieser Rücksicht bei der Zerlegung kein besonderes Verfahren erforderlich (was auf andern als den vorgetragenen Grundsätzen beruhte).

Es dienen also im Allgemeinen einerlei chemische Mittel, um die Zusammensetzung von Körpern ausfindig zu machen, die nach ihren Eigenschaften sehr weit von einander entfernt scheinen. Alle Arbeiten bezwecken die Trennung ihrer Bestandtheile von einander, und man bewirkt diese vermittelst

ihrer natürlichen oder von der Wärme erhöhten Ausdehnsamkeit, vermittelst ihrer Auflöslichkeit, oder ihrer Cohäsionskraft; und vermittelst eben dieser Eigenschaften in den Verbindungen, die sie mit den Substanzen eingehen, welche man auf sie einwirken läßt.

Fünfter Abschnitt.

Von den Metallen.

361. Die Metalle unterscheiden sich durch so ausgezeichnete Eigenschaften von den übrigen Körpern, daß niemand darüber in Zweifel geräth, was für Körper zu dieser Klasse gerechnet werden müssen; es wäre denn, daß man es noch nicht dahin gebracht hätte, sie im metallischen Zustande darzustellen, und daß man sich deshalb darauf beschränken müßte, nach der bloßen Betrachtung ihrer Zusammensetzungen auf ihre Natur zu schließen.

Ihre unterscheidenden Eigenschaften beruhen hauptsächlich auf ihrer gegenseitigen Verwandtschaft, vermöge deren sie sich unter einander verbinden können, da sie sich hingegen nur mit einer geringen Anzahl anderer Körper vereinigen; ferner auf ihrem vorzüglich großen specifischen Gewicht (dies ist beim Zinn, dem leichtesten Metall, 7,3, wenn man das Wasser zur Einheit annimmt, und beträgt beim schwefelsauren Baryt nicht mehr als 4°,5) *); ganz besonders aber auf ihrer Ver=

*) Das specifische Gewicht des Tellurs ist 6,115; Klaproths Beiträge, Bd. III. Sollten die problematischen Stoffe,

wandtschaft gegen das Oxygen und auf dem Erzeugniß ihrer Oxydation, welches sich ebenfalls in seinen Eigenschaften von andern Verbindungen unterscheidet.

Nach den Ungleichheiten in diesen Eigenschaften, vergleicht man die Metalle unter einander: so beträgt das specifische Gewicht beim Platin über 20, beim Zinn nur 7,3. Einige verbinden sich unter einander in jedem Verhältniß, und andere können sich nur in bestimmten Verhältnissen vereinigen. Einige sind so stark mit dem Oxygen verwandt, daß man es kaum von ihnen trennen kann; andere hingegen besitzen nur eine schwache Verwandtschaft zu ihm. Die Oxyde dieser beiden Abtheilungen verhalten sich sehr ungleich gegen die Säuren und gegen die Alkalien.

Nichts hat größern Einfluß auf diejenigen Eigenschaften der Metalle, welche in die Sinne fallen, und von denen man in den Künsten Gebrauch macht, als die Cohäsionskraft: denn von ihr und von der mit ihr gemeinschaftlich wirkenden Gestalt der Massentheilchen, hängt ab die Geschmeidigkeit, die Elasticität, die Dehnbarkeit und das Vermögen sich hämmern zu lassen, welches letztere daher zu kommen scheint, daß „die „Massentheilchen im Stande sind, dem Drucke nachzugeben, „indem sie übereinander weggleiten, so daß die Punkte, ver„möge deren sie sich anzogen, zwar in der That auf andere „Stellen gerathen, doch immer einander hinlänglich nahe

welche die Voltaische Säule aus den Alkalien darstellt, wirkliche Metalle seyn, so würde man freilich das specifische Gewicht gar nicht mehr zu den bezeichnenden Eigenschaften der Metalle zählen dürfen. F.

„bleiben, damit der Zusammenhang zwischen ihnen statt fin„den kann." *)

Endlich unterscheiden sich die Metalle von einander nach den Verbindungen, die sie mit Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff liefern können.

Die Geschichte aller unterscheidenden Eigenschaften der Metalle, macht einen sehr weitläuftigen Theil der Chemie aus: mein Zweck ist nur, sie mit andern Körpern in Ansehung ihrer chemischen Wirksamkeit zu vergleichen, und die Ursachen der eigenthümlichen Erscheinungen anzugeben, die von derselben herrühren.

Erstes Kapitel.

Von der wechselseitigen Wirksamkeit der Metalle.

362. Zwei Hindernisse streben der Wirksamkeit entgegen, welche die Metalle sonst gegen andere Körper und gegen einander äußern möchten, und schwächen den Erfolg ihrer Verwandtschaft; nemlich ihre Cohäsionskraft und ihr specifisches Gewicht: man muß daher den Einfluß derselben erforschen, und ihre Wirkungen abschätzen. Da aber das Quecksilber, bis auf 38 Grad des hunderttheiligen Thermometers, unterhalb dem Gefrierpunkte des Wassers tropfbar bleibt; so fällt das erste Hinderniß bei ihm weg: man kann daher, indem man die Eigenschaften des Quecksilbers beobachtet, die metallische Wirk-

*) Hauy's Minéralogie, Tom. III.

samkeit, unabhängig von der Cohäsionskraft, kennen lernen, deren Folgen wir bei den übrigen Metallen bemerken werden.

Obgleich das Quecksilber vollkommen flüssig ist, so besitzt es doch bei der gewöhnlichen Temperatur nur eine sehr geringe Spannung: daher kann es im leeren Raum zum ausdehnsamen Dunste werden, und sich bei einer Erniedrigung der Temperatur wieder zu kleinen Kügelchen verdichten; doch zeigt es diese Erscheinung weit weniger als die meisten andern tropfbaren Flüssigkeiten.

Es muß sich, bei einerlei Temperatur, vom Quecksilber eben so wie von andern tropfbaren Flüssigkeiten eine gleiche Menge in einem gegebenen Raum auflösen, derselbe mag leer oder mit einer mehr oder weniger dichten Luft angefüllt seyn: (I. §. 172. S. 313.) hieraus erklärt sich die von Monge und Vandermonde gemachte Beobachtung über die Auflösung des Quecksilbers in atmosphärischer Luft. *)

Seine Spannung wächst mit der Temperatur, und ist bei 600 Grad des Fahrenheitischen Thermometers hinlänglich stark, um es zum Sieden zu bringen; so daß seine Spannung alsdann dem Druck der Atmosphäre gleich ist. Da sie verhältnißmäßig mit der Temperatur wächst, so sieht man daraus, daß die mehr oder minder erhitzte Luft bei solchen Gewerben, wo man das Quecksilber und seine Amalgame einer starken Hitze aussetzt, eine merkliche Menge davon aufgelöset halten kann; indessen läßt sich die Auflösung des Quecksilbers in der Luft nur bis auf einen gewissen Punkt mit der Auflösung anderer tropfbaren Flüssigkeiten in derselben vergleichen, weil

*) Mémoires de l'Académie, 1786. p. 435.

dies Metall fähig ist sich zu oxydiren, und mit dem Oxygen eine innigere Verbindung einzugehen.

Durch diese letzte Eigenschaft unterscheiden sich vorzüglich die Metalle, die auf das Oxygen kraftvoll einwirken. Einige, und besonders der Zink, besitzen eine beträchtliche Spannung, sobald die Cohäsionskraft von dem Einflusse des Wärmestoffs überwogen wird, so daß sie, sobald sie sich in Fluß befinden, reichlich verflüchtigt werden; allein diese Spannung bewirkt keinesweges ihre Auflösung in der Luft beim Berühren mit derselben, weil eine innige Verbindung mit dem Oxygen dem Schmelzen folgt, oder sogar der Vollendung desselben vorhergeht; so daß der Grundsatz, daß von einer gasförmigen Substanz bei einerlei Temperatur gleichviel in einem leeren oder mit Luft erfüllten Raum vorhanden ist, unter diesen Umständen keine Anwendung leidet.

Man findet also eine Auflösung durch die Luft nur bei solchen Metallen, die auf das Oxygen wenig einwirken: so wurde das Gold in dem Brennpunkte eines starken Brennglases, nach Macquer's Beobachtung, zu Dunst, welcher Silberplatten, die diesem Dunste ausgesetzt waren, vergoldete.

Wenn das Quecksilber bei einer niedrigen Temperatur eine weit geringere Spannung besitzt, als andere tropfbare Flüssigkeiten, so scheint dieser Unterschied großentheils von seinem specifischen Gewicht herzurühren, welches der Ausdehnsamkeit entgegen, und gleichartig mit der Cohäsionskraft wirkt; denn die verdunstbarsten Flüssigkeiten sind im allgemeinen die leichtesten, und man kann von der einen Seite die ausdehnsame Spannung, von der andern das specifische Gewicht und die Cohäsionskraft, als entgegengesetzte Kräfte betrachten. In-

dessen darf man doch nicht das specifische Gewicht für die einzige Ursache der ungleichen Spannung in den geschmolzenen Metallen, oder sogar in den übrigen Flüssigkeiten, ansehen; und man darf diese Eigenschaft, was auch ihre Grundquelle seyn mag, nicht von der Cohäsionskraft, oder von der wechselseitigen Wirksamkeit der Massentheilchen trennen, die mit ihr völlig gleiche Wirkungen hervorbringen.

Daher muß also das Quecksilber, vermöge seines specifischen Gewichts, ungeachtet seiner Tropfbarkeit, noch einige Erscheinungen der Cohäsionskraft zeigen: die gegenseitige Wirksamkeit seiner Massentheilchen muß bei ihm in ihren Folgen sichtbarer werden, als bei leichter verdunstenden Flüssigkeiten; es muß sich leicht in kleine Kügelchen zertheilen, und diese müssen sich wieder, vermöge ihrer Wechselwirksamkeit zusammen vereinigen; allein diese Eigenschaft wird durch die Verwandtschaft eines Metalls, welches sich dem Quecksilber einverleibt, völlig aufgehoben, so wie sie bei der Erhöhung der Temperatur und der dadurch bewirkten Spannung geschwächt wird.

363. Einige Erscheinungen beweisen, daß die Wirksamkeit des Quecksilbers gegen manche Substanzen stärker ist, als die Wechselwirksamkeit zwischen seinen Massentheilchen: es scheint z. B. ein wenig Wasser aufgelößt zu halten, obgleich Boerhave durch keine Veränderung des Gewichts dasselbe auffinden konnte; allein das von ihm angewandte Quecksilber war vermuthlich schon mit Wasser gesättigt: das Eisen oxydirt sich in demselben, wenn man es darin eingetaucht hält, welches nur vermittelst des von ihm zerlegten Wassers erfolgen kann: es hängt sich an das Glas einer Barometer-

röhre, und nimmt eine ebene Oberfläche an, wenn man recht sorgfältig das etwa in ihm befindliche, und das am Glase hängende Wasser völlig ausgetrieben hat *): bei Beobachtung gleicher Vorsicht, um das Wasser aus einem Haarröhrchen zu vertreiben, steht es in demselben mit dem außerhalb befindlichen gleich hoch **).

Indessen zeigt das Quecksilber nur eine geringe Wirksamkeit gegen nicht metallische Körper, und sie erstreckt sich, wenn man das Oxygen, den Schwefel und den Phosphor ausnimmt, nur auf wenige Substanzen. Noch schwächer sind diese Wirkungen bei andern Metallen; Rumford hat gefunden, daß vergoldete Silberplatten, in der feuchtesten Luft gehalten, keine Vermehrung des Gewichts erhielten, da doch alle übrigen Körper, die er eben demselben Versuche unterwarf, sie in höherm oder geringerm Grade zeigten ***).

Man muß es also für eine auszeichnende Eigenschaft der Metalle ansehen, daß sie gegen einander eine mehr oder weniger starke Wirksamkeit äußern, gegen die meisten übrigen Körper aber unwirksam sind; indessen beschleunigen die Flußmittel bei einer hohen Temperatur den Zeitpunkt ihres Schmelzens, woraus offenbar wird, das sie alsdann kräftig auf sie einwirken.

364. Das Quecksilber dehnt sich, bei einer gleichen Erhöhung der Wärme nach dem Thermometer, weit stärker aus,

---

*) Je sorgfältiger und öfter ein Barometer ausgekocht wird, um so ebener wird die Oberfläche des Quecksilbers. F.

**) Séances des Ecoles Normales, Tom. III, p. 59.

***) Philos. Transact. 1787.

als die festen Metalle. Während seines Uebergangs aus dem gefrorenen in den tropfbaren Zustand behält ein in dasselbe eingetauchtes Weingeist-Thermometer einerlei Stand. Cavendish hat gefunden, daß eben so bei dem Schmelzen des Bleies und des Zinnes der Stand des Thermometers unveränderlich blieb *): man kann also nicht daran zweifeln, daß der Wärmestoff bei den Metallen gleiche Gesetze befolge, wie bei den übrigen Körpern, in sofern dieselben fest oder tropfbar sind, und aus dem einen Zustande in den andern übergehen. Diese ihre Eigenschaft, beim Flüssigwerden den Wärmestoff zu verschlucken, bestätigt es, daß die Cohäsionskraft der Verbindung mit dem Wärmestoff entgegen wirkt (I. §. 107. S. 169.): woraus man schließen muß, daß die Metalle destomehr den Einfluß von der Wirksamkeit des Wärmestoffs zeigen, oder sich ausdehnen müssen, je mehr sich ihre Cohäsionskraft verringert, oder je näher sie dem tropfbaren Zustande kommen; und wenn sie sich in diesem befinden, so muß ihre Ausdehnung durch einerlei Mengen von Wärmestoff desto größer werden, je näher sie beim Siedepunkte sind, so wie man es bei den übrigen tropfbaren Flüssigkeiten findet (I. §. 104. S. 166.).

So wie einige unter den übrigen tropfbaren Körpern beim Uebergange in den festen Zustand sich zusammenziehen, und andere sich ausdehnen, so giebt es auch unter den Metallen solche, die sich dabei zusammenziehen, und andere, die dabei ausgedehnt werden: das Quecksilber gehört zu den ersteren,

---

*) Observ. on M. Hutchons exper. — Philosophical Transactions, 1783.

und Cavendish schätzt, nach einem Versuche von Brown, seine Verdichtung auf $\frac{1}{23}$ seines Umfanges.

Reaumur hat schon längst diese Verschiedenheit zwischen den Metallen bemerkt *); er hat beobachtet, daß sich das gegossene Eisen beim Erkalten ausdehnt, so daß seine Oberfläche dabei erhaben wird, da die Metalle, welche sich zusammenziehen, eine hohle Oberfläche annehmen; daher füllt das gegossene Eisen die Formen, worein man es gießt, vollständig aus, und nimmt ein genaues Gepräge von denselben an, da hingegen sich bei andern Metallen dasselbe zusammenzieht.

Dieser große Beobachter vergleicht jene Ausdehnung mit der in gefrierendem Wasser; er bemerkt, daß sie in dem geschmolzenen Metall, eben so wie im Wasser, vor dem Augenblicke des Festwerdens vorhergeht: beide dehnen sich anfangs langsam aus, und der Erfolg wird größer, wenn sie dem Gestehen nahe kommen; so daß alsdann Erhebungen auf ihrer Oberfläche entstehen.

Er hat die verschiedenen, zu seiner Zeit bekannten Metalle, eigenen Versuchen unterworfen, und besonders darnach gesehen, ob das feste Metall auf dem tropfbaren Theile desselben, womit er es bedeckte, oben schwamm, um die Metalle, die sich beim Uebergange in den festen Zustand zusammen ziehen, von denen zu unterscheiden, die sich dabei ausdehnten, und er hat gefunden, daß geschmolzenes Eisen, Wismuth und, doch nicht ganz gewiß, Antimon die einzigen waren, die beim Festwerden einen größern Raum einnahmen; bei den übrigen aber beträgt die Zusammenziehung nicht gleich viel.

*) Mémoires de l'Académie, 1726.

Endlich hat er bei dem Schwefel, der Seife und dem Wachs im festen Zustande ein größeres specifisches Gewicht gefunden, als im tropfbaren; wodurch es sich bestätigt, daß die Zusammenziehung beim Uebergange der Körper in den festen Zustand, die allgemeinere Erscheinung ist, die Ausdehnung aber eine Ausnahme, die indessen nicht dem Wasser allein zukommt, und die keiner andern Ursache zugeschrieben werden darf, als der Anordnung, welche die Massentheilchen beim Uebergange in den festen Zustand annehmen, wie es auch Reaumur schon bemerkt hatte.

365. Beim ruhigen Uebergange aus dem tropfbaren Zustande in den festen, können die Massentheilchen der Metalle eine symmetrische Stellung annehmen, und sich krystallisiren: ob sie aber gleich unter einander, nach der Anlage zum Krystallisiren, verschieden sind, so sind es die Gestalten ihrer Krystalle doch sehr wenig, und die Krystallisation mag nun zu Stande kommen, oder es mögen die Gestalten der Massentheilchen und die Beziehungen in ihren Lagen durch den Druck geändert werden, so bleiben doch die auszeichnenden Eigenschaften jedes Metalls, diejenigen, die von seiner chemischen Wirksamkeit herrühren, völlig dieselben: man findet dabei keine andern Veränderungen, als solche, die von einer größern Annäherung der Massentheilchen entspringen müssen.

Die Erscheinungen also, die von der Gestalt und der Stellung der Massentheilchen herrühren möchten, beziehen sich nur auf ihre Krystallisation und auf einige Abstufungen in ihrer Wechselwirksamkeit, in sofern davon die Härte, Biegsamkeit, Sprödigkeit und Dehnbarkeit herrührt: hieraus entstehen auch die Ungleichheiten, die man in diesen Eigenschaf-

ten gewahr wird, wenn man die Metalle der Einwirkung der Wärme aussetzt, indem einige dadurch mehr hämmerbar und dehnbar, und einige andere hingegen spröder werden. Diese Betrachtung muß auch auf den Zustand des Quecksilbers angewandt werden, wenn es so eben gefroren ist: man hat es alsdann biegsam und hämmerbar gefunden; allein man kann aus der Beschaffenheit, die es in dieser Hinsicht in einem Zustande zeigt, wo es sich so nahe an seinem Schmelzpunkte befindet, gar nicht auf die Eigenschaften schließen, die es besitzen würde, wenn es sich in einem größern Abstande von diesem Zustande befände.

366. Die Einwirkung des Quecksilbers auf die übrigen Metalle, und folglich der Grad seiner Verwandtschaft gegen dieselben, würde sich nach der Menge messen lassen, die es von einem jeden auflösete, wenn sie ihm eine gleiche Cohäsion entgegen setzten, allein in dieser Hinsicht sind sie unter einander sehr verschieden: indessen sieht man, daß, auch unabhängig von der Cohäsionskraft, eine große Ungleichheit statt findet; denn es löset mit Leichtigkeit und in der Kälte das Gold auf, welches eine große Zähigkeit besitzt; mit dem Eisen hingegen, und mit dem Kobalt kann es sich gar nicht verbinden, und einige andere Metalle sind schwer in ihm aufzulösen. Das Silber ist eins von denen, die am stärksten mit ihm verwandt sind, und die Verbindung beider wird durch ihre Verdichtung specifisch schwerer als das Quecksilber selbst.

Man bemerkt bei dieser Auflösung der Metalle eben dieselben Erscheinungen, wie bei Auflösungen, die durch andere Mittel bewirkt sind: (I. §. 16. S. 48) das veste Metall nimmt anfangs Quecksilber in sich, bis seine Cohäsionskraft dadurch

hinreichend geschwächt ist, damit dieses hernach seine Auflösung bewirken und es tropfbar machen kann; und jenes wird, ehe es bis zur Auflösung kommt, in dem Zusammenhang seiner Theile desto lockerer, je größer die Menge von Quecksilber ist, die es sich angeeignet hat.

Die Auflösung erfolgt desto schneller und leichter, je beträchtlicher die Menge des Auflösungsmittels ist: die Wärme befördert diese Verbindung dadurch, daß sie die Cohäsionskraft des Metalls schwächt, und zu einigen Amalgamen ist sie sogar unentbehrlich: eine zu starke Wärme aber wird dadurch nachtheilig, daß sie das Quecksilber verflüchtigt, und sie trennt es, eben durch diese auf einen gewissen Punkt erhöhte Flüchtigkeit, von allen seinen Verbindungen mit den übrigen Metallen.

Auch befördert die Wärme noch dadurch die Entstehung des Amalgams, daß sie zwischen den Theilen eine Bewegung, nach dem Verhältniß ihrer ungleichen Temperaturen, bewirkt: sie wird hierin durch das Reiben unterstützt, wodurch dem vesten Metall die weniger gesättigten Theile der Flüssigkeit näher kommen.

Das Quecksilber erleichtert, eben so wie die übrigen Auflösungsmittel, die Verbindung der Metalle mit andern Körpern, die vorher nicht mit hinlänglicher Masse auf sie einwirken konnten, um den Widerstand der Cohäsion zu überwinden: so oxydiren sich die Metalle, die mit dem Oxygen stärker verwandt sind als das Quecksilber, im Zustande eines Amalgams, wo ihre Cohäsion durch dasselbe aufgehoben ist, leichter als vorher für sich allein.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit den Metallen, besitzen ein Bestreben, die krystallische Gestalt anzunehmen,

und einige von ihnen krystallisiren sich wirklich, wenn man sie sich selbst überläßt, wie man es an dem Zinn-Amalgam beobachtet hat. Man findet hier etwas ähnliches, wie bei der Krystallisation der Salze im Wasser: ein Theil des aufgelösten Metalls bleibt in der Flüssigkeit, während ein anderer Theil desselben mit einem Theil Quecksilber, dessen Menge durch die der Verbindung eigenthümliche Cohäsionskraft bestimmt wird, sich krystallisirt: es erfolgt eine Vertheilung des vesten Metalls, und es entstehen zwei Verbindungen, wovon die eine mit einem Ueberschusse dieses Metalls vest wird, und die andere mit einem Ueberschuß von Quecksilber flüssig bleibt.

Da die Amalgame gewöhnlich eine Consistenz besitzen, die sich dieser Wirkung widersetzt; so erfolgt sie leichter, wenn man die Auflösung in einer erhöhten Temperatur hält, und eine große Verhältnißmenge von Quecksilber anwendet. So hat Sage die Krystallisation mehrerer Amalgame bewirkt, und dabei bemerkt, daß sie bei den meisten an der Oberfläche der Flüssigkeit erfolgte, selbst bei dem Silber, obgleich das Silber-Amalgam schwerer geworden war, als das Quecksilber selbst; dagegen krystallisirt sich das Gold-Amalgam am Boden: die erste Erscheinung erklärt sich aus der größern Verhältnißmenge des vesten Metalls, das bei der Bildung der Krystalle in dieselben eingeht, und das, weil es leichter ist als das Quecksilber, dem krystallisirenden Theil eine größere Leichtigkeit mittheilen muß, als der flüssigbleibende Theil besitzt, worin das schwere Metall vorherrscht; so daß das specifische Gewicht dieses Amalgams nach den Verhältnißmengen abwechselt: bei dem Golde muß, da es schwerer ist als Quecksilber, die entgegengesetzte Erscheinung erfolgen. Die Krystalle neh-

men nicht die Gestalt an, die ihnen sonst bei jedem Metall eigen ist, sondern sie ist der Verbindung eigenthümlich.

Die Amalgame sind desto flüssiger, jemehr Quecksilber sich verhältnißmäßig in ihnen befindet; und wenn man dasselbe durch die Hitze abtreiben will, so muß dieselbe immer desto größer werden, jemehr seine Verhältnißmenge abnimmt. Das specifische Gewicht endlich der meisten, und vielleicht aller, Amalgame ist bei ihnen größer als bei dem Metall und dem Quecksilber einzeln genommen.

367. Die Legirungen zeigen uns ganz ähnliche Eigenschaften, diejenigen ausgenommen, die von der Flüssigkeit bei einer gewöhnlichen Temperatur herrühren; so daß die Amalgame eine Legirung eines von Natur flüssigen Metalls, mit vesten Metallen sind.

Bei den Verbindungen der Metalle untereinander, zeigt sich nichts, was den Erscheinungen ähnlich wäre, die man in solchen Verbindungen bemerkt, worin entgegengesetzte Eigenschaften durch einander gesättigt werden: im Gegentheil erfolgt eine Vertheilung der Eigenschaften, nach dem Verhältnisse, wie sie in den Bestandtheilen vorhanden sind, und nach den Mengen von beiden, die sich zusammen vereinigen mögen: eine Legirung wird gleichsam ein Mittel-Metall, mit den Bestimmungen, die von der Wechselwirkung seiner Massentheilchen herrühren, behält aber alle auszeichnenden Eigenschaften der Metalle. *)

Die

*) Doch behauptet jede Legirung den Charakter einer chemischen Mischung dadurch, daß keine einzige ihrer Eigenschaften, weder Härte, noch Dehnbarkeit, noch Elasticität, noch specifisches Gewicht, noch Schmelzbarkeit, noch Farbe, rc. a priori aus den Eigenschaften der Bestandtheile bestimmt werden kann. F.

Die Einwirkung der Metalle auf einander, richtet sich nach ihrer Verwandtschaft und nach den Verhältnissen ihrer Schmelzbarkeit und ihres specifischen Gewichts, so daß, bei gleicher Verwandtschaft, die Metalle desto weniger zum Legiren unter einander geneigt sind, je weiter sie an Schmelzbarkeit und specifischem Gewichte von einander abweichen, und bei einer geringen Verwandtschaft kann die Ungleichheit ihrer Schmelzbarkeit ein hinreichendes Hinderniß ihrer Vereinigung werden: so läßt sich das Eisen, welches sich leicht mit dem Kupfer durch Zusammenlöthen vereinigt, und dadurch eine ziemlich kräftige Verwandtschaft zu demselben zeigt, dennoch nur in geringer Verhältnißmenge mit diesem Metalle durch das Schmelzen legiren.

Im Allgemeinen besitzen die Legirungen eine größere Härte, als die Metalle, woraus sie bestehen, und dieß rührt von der Zusammenziehung her, die sie beim Legiren erleiden; diese Eigenschaft ändert sich aber nach der Verhältnißmenge: bei einem grösseren Zusatz des dehnbarsten Metalls, wird die Legirung weniger hart, dagegen wird sie durch eine größere Verhältnißmenge des härteren Metalls, härter und zerbrechlicher. Eben so verhält es sich mit den übrigen Eigenschaften, welche jedes Metall mehr oder weniger merklich der Legirung mittheilt, wovon es einen Bestandtheil ausmacht.

Dagegen besitzen die Legirungen eine grössere Schmelzbarkeit, als die mittlere zwischen ihren beiden Bestandtheilen: auch diese Erscheinung entspringt aus ihrer Wechselwirkung eben so, wie man sie bei der Wechselwirkung der Alkalien und Erden bemerkt: auch bringt, eben so wie bei den Erden, die gegenseitige Einwirkung von drei Metallen zuweilen einen grö-

ßern Erfolg hervor, als die Wechselwirkung von zweien: so erhält die Legirung, die Darcet bekannt gemacht hat, und die aus acht Theilen Wismuth, fünf Theilen Blei und drei Theilen Zinn besteht, eine so große Schmelzbarkeit, daß sie bei einer niedrigern Temperatur flüssig wird, als zum Sieden des Wassers erforderlich ist. Hieraus erhellet, daß die Metalle eine gegenseitige Einwirkung, wodurch ihr Schmelzen veranlaßt wird, selbst alsdann gegen einander äußern, wenn sie sich im vesten Zustande befinden; weil bei dieser Temperatur jedes der drei Metalle noch weit davon entfernt ist, für sich allein in Fluß zu gerathen: auch hier zeigt sich eine ähnliche Erscheinung, wie bei der Mischung der für sich allein unschmelzbaren Erden. (357.)

Auf eine gleiche Weise macht sich die gegenseitige Einwirkung der Metalle in den Amalgamen bemerkbar: der Wismuth besitzt die Eigenschaft ein flüssiges Amalgam zu bilden, welches durch Gemsen-Leder durchläuft: das Blei-Amalgam ist weit weniger flüssig, wird es aber, durch Mischung mit dem vorigen, in einem so hohen Grade, daß es ebenfalls das Gemsenleder durchdringt.

Der Wismuth äußert eben diese Wirksamkeit auch auf andere Metalle, besonders in dem Amalgam, das er mit dem Zinn gemeinschaftlich bildet, und man bedient sich desselben, um die Glaskugeln zu verzinnen, die das sonst beim Verzinnen gewöhnliche Verfahren nicht aushalten könnten.

Wenn indessen die Verwandtschaft zwischen den Metallen, woraus eine Legirung besteht, weniger stark ist; so behalten sie ihre ungleiche Schmelzbarkeit noch so sehr, daß wenn man sie einer allmähligen Hitze aussetzt, das schmelzbarste früher

in Fluß geräth, und daß es sogar größtentheils die Legirung verläßt, ehe das andere zu schmelzen beginnt: wenn die Legirung aus drei Metallen besteht, so kann das schmelzbarste auch von den beiden andern dasjenige mit sich fort nehmen, wozu es eine stärkere Verwandtschaft hat, oder dessen Schmelzbarkeit weniger von der seinigen abweicht.

Auf dieser Eigenschaft beruhet eine metallurgische Verfahrungsart, die man das Saigern nennt, und wodurch man das Silber durch Beihülfe des Bleies vom Kupfer scheidet. Um diese Abscheidung zu bewirken, setzt man zu dem silberhaltigen Kupfer eine gewisse Menge Blei, und giebt dieser dreifachen Legirung die Gestalt flacher, runder Kuchen (Saigerstücke): nachher setzt man sie einer Hitze aus, die nur hinreichend seyn darf, um das Blei zum Fließen zu bringen, wodurch dann das Silber mit fortgerissen wird: wenn in derselben Mischung auch Gold befindlich ist; so bleibt dasselbe mit dem Kupfer vereinigt, während das Silber allein mit dem Blei ausläuft: da aber die Wirksamkeit von der Verhältnißmenge bestimmt wird; so theilt sich das Silber, wenn es reichlich vorhanden ist, zwischen dem Kupfer und Blei: ist aber zuviel Blei vorhanden; so wird dessen Wirksamkeit zu stark, und es geräth dadurch ein Theil des Kupfers in Fluß.

Eben dadurch, daß die Legirung das Schmelzen beschleunigt, befördert sie auch die Oxydation, da die Cohäsionskraft derselben entgegen wirkt; wie wir gefunden haben, daß sich die im Quecksilber aufgelösten Metalle weit leichter oxydiren, als wenn sie noch ihre Cohäsionskraft besitzen: aber eben dieser Erfolg muß auch vor der wirklichen Schmelzung vorhergehen, und schon eintreten, sobald die Cohäsionskraft bis auf

einen gewissen Punkt geschwächt ist. „Wenn das Platin", sagt Proust, „mit andern Metallen verbunden ist, so oxydirt „es sich leichter, als man bis jetzt geglaubt hat. Das Platin „besitzt also eben dieselbe Eigenschaft wie die übrigen Metalle, „bei welchen der Verbindungszustand jedesmal die Oxydation „befördert." *)

368. Wenn die Verwandtschaft zwischen zwei Metallen nicht stark genug ist, um in allen Verhältnißmengen die Hindernisse zu überwinden, welche die innere Anziehung der Theilchen in jedem Metall, die Ungleichheit in der Schmelzbarkeit, und die Verschiedenheit im specifischen Gewicht, ihrer Vereinigung entgegensetzen; so erfolgt eine ähnliche Vertheilung, wie wir sie bei der Wechselwirkung der Säuren und Alkalien durch die ungleiche Auflöslichkeit hervorgebracht sahen. (I. §. 62, 69. S. 96, 108.) Das leichtere Metall bildet eine Legirung, worin es vorherrscht, und unter welcher sich eine zweite Legirung befindet, worin das schwerere Metall in größerer Verhältnißmenge vorhanden ist. Bergmann hat diese Erscheinung bei der Mischung des Eisens und Zinns untersucht. **) Wenn man gleiche Theile Eisen und Zinn schmelzt, so bilden sich zwei Legirungen: die obere besteht, dem Gewichte nach, aus einem Theil Zinn und $\frac{1}{21}$ Eisen, und die untere enthält einen Theil Eisen auf einen halben Theil Zinn: wenn man also ein Gemenge schmelzt, worin das Zinn nicht über die Hälfte des Eisens beträgt, so bekommt man nur eine Legirung.

---

*) Annales de Chimie, Tom. XXXVIII.

**) Bergmann de ferro et stanno igne commix.

Eben so entsteht nur eine einzige, wenn das Eisen nur $\frac{1}{21}$ von dem Gewichte des Zinns ausmacht: in der ersten sind die Eigenschaften des Eisens vorwaltend, in der zweiten die Eigenschaften des Zinnes: andere Verhältnisse zwischen den oben angegebenen bringen die beiden Legirungen hervor, deren Verhältnisse nach den Mengen der Bestandtheile abwechseln. Bergmanns Theorie läßt sich auch auf die übrigen Metalle anwenden, die sich in zwei Massen absondern, worin die Verhältnißmengen nach dem specifischen Gewichte und nach der verschiedenen Schmelzbarkeit beider Metalle bestimmt sind.

Man bemerkt, nach Guyton *), diese beiden Legirungen mit entgegengesetzten Verhältnißmengen, wenn man das Eisen mit Silber oder wenn man es mit Blei zusammenschmelzt.

Wenn man gleiche Theile Blei und Zink schmelzt, so entstehen ebenfalls, nach Baume's Beobachtung, zwei Legirungen: ich habe mich davon überzeugt, daß in der oberen Blei und in der unteren Zink enthalten war.

Der Kobalt und das Silber trennen sich ebenfalls in zwei Massen, so daß man in beiden an der bloßen Farbe, nach Gellert, das Vorhandenseyn beider Metalle erkennen kann.

Eben dieser Chemiker hat beobachtet, daß beim Zusammenschmelzen des Kobalts und Bleies die Masse, beim Erkalten, sich in zwei Stücke trennte, woraus er geschlossen hat, daß diese beiden Metalle sich gar nicht vereinigen; aber Wasserberg bemerkt, daß sich, wenn man den Kobalt hernach mit Eisen schmelzt, Blei daraus niederschlage. **)

---

*) Annales de Chimie, Tom. XLIII.

**) Institutions chimiques, Tom. I, p. 395.

Nickel und Silber geben ebenfalls zwei abgesonderte Massen, von denen man behauptet hat, daß jede aus dem einen Metall unvermischt bestehe: es ist aber wahrscheinlich, daß man sie nicht genau genug untersucht habe, und daß eine zweifache Legirung eine allgemeine Erscheinung bei denen Metallen sey, die sich nicht in allen Mengen zusammen vereinigen; aber die hierbei entstehenden Verhältnisse der Bestandtheile müssen bei den verschiedenen Metallen ungleich seyn.

Die Ungleichheit im specifischen Gewicht, ist hinreichend, um auch ungleiche Verhältnißmengen in den Legirungen zu bewirken, selbst in denen, wobei im Abkühlen keine Trennung erfolgt; so daß man, wenn die geschmolzene Masse lange in Ruhe bleibt, in ihrem unteren Theil verhältnißmäßig mehr von dem schwereren Metall findet; daher muß man durchaus die Legirungen sorgfältig umrühren, wenn sie gleichförmig ausfallen sollen.

Fast alle Legirungen besitzen ein größeres specifisches Gewicht, als die Metalle, woraus sie bestehen, einzeln genommen; dieser Unterschied ist zuweilen beträchtlich: Borda hat beobachtet, daß das specifische Gewicht des Messings etwa um ein Zehntel größer war, als es nach den beiden Metallen, woraus es zusammengesetzt ist, hätte sein sollen; indessen giebt es einige Ausnahmen: Kupfer und Silber besitzen, zusammen legirt, ein geringeres specifisches Gewicht, als für sich allein; eben so verhält es sich mit der Legirung von Gold und Zinn, von Gold und Eisen, und von Wismuth und Eisen.

Diese Vergrößerung des Umfangs muß man ebenderselben Ursache beimessen, wie diejenige, die man beim Eisen und bei einigen Amalgamen bemerkt.

Alle Eigenschaften, die wir eben in den Metallen gefunden haben, beweisen es, daß sie auf eine ähnliche Art gegen einander einwirken, wie die übrigen Körper die bei ihrer Verbindung keine merkliche Sättigung entgegengesetzter Eigenschaften bewirken, sondern mittlere Eigenschaften zwischen denen annehmen, die jeder von ihnen allein besitzt, und zwar nach dem Grade ihrer Kraft und der Menge eines jeden; nur solche Eigenschaften, die von der innern Wechselwirkung der Massentheilchen herrühren, erleiden eine von der Annäherung dieser Massentheilchen, oder von der Gestalt, die sie annehmen, verursachte Abänderung: die Einwirkung des Wärmestoffs vereinigt sich mit der gegenseitigen Verwandtschaft der Metalle, um die Cohäsion unwirksam zu machen, die anfangs durch die, von dieser Verwandtschaft herrührende, Verdichtung stärker geworden war.

Zweites Kapitel.

Von den Oxyden.

---

369. Der vorherrschende Charakter der Metalle liegt in ihrer Brennbarkeit, oder in ihrer Verwandtschaft gegen das Oxygen; alle übrigen Verbindungen, die sie eingehen können, weichen dieser Verwandtschaft, wenn sie nicht etwa eine hinlänglich starke Cohäsionskraft besitzen, um sich dadurch zu behaupten: diese Eigenschaft und ihre Folgen will ich jetzt untersuchen, indem ich aus diesem Gesichtspunkte die Metalle mit den übrigen einfachen Körpern, denen sie eigen ist, ver-

gleiche, und in den ursprünglichen Anlagen jener den Grund der Erscheinungen aufzufinden suche, die sie bei ihrer Oxydation zeigen.

Die Oxydation der Metalle und die Eigenschaften ihrer Oxyde richten sich nach der Stärke ihrer Verwandtschaft gegen das Oxygen, nach ihrer Cohäsionskraft, nach ihrer Schmelzbarkeit, nach ihrer Flüchtigkeit, nach den Oxydations-Stufen, wozu sie vermöge dieser Beschaffenheiten gelangen können, nach der Verdichtung, die das Oxygen darin erleidet, und nach der Menge Wärmestoff, die es darin an sich hält.

Die Metalle sind in Ansehung ihrer Verwandtschaft gegen das Oxygen beträchtlich verschieden: Gold, Silber und Platin können sich gewöhnlich mit ihm nur durch Beihülfe einer Säure verbinden, deren Wirksamkeit die Einwirkung des Oxygens unterstützt, da es sich in einem verdichteten Zustande befindet. Es scheint aber der Widerstand dieser Metalle gegen die Verbindung mit dem Oxygen in seinem ausdehnsamen Zustande, nur von der Cohäsionskraft derselben herzurühren, da sie, um flüssig zu werden, einen hohen Temperaturgrad erfodern. Diese hohe Temperatur verstärkt verhältnißmäßig die ausdehnsame Kraft des Oxygens, und vermehrt eben dadurch den Widerstand gegen seinen Uebertritt in den festen Zustand; denn das Silber und selbst das Gold können sich sogar bei der Temperatur der Atmosphäre oxydiren, wenn sie mit dem Quecksilber ein flüssiges Amalgam bilden und dadurch ihre Cohäsion einbüßen.

Man könnte hiergegen einwenden, daß Gold und Silber sich verglaset haben, wenn man sie der starken Hitze von

Brenngläsern ausgesetzt hat *); allein man sieht offenbar, wenn man die Beschreibung dieses Vorganges aufmerksam beachtet, daß die Verglasung dieser Metalle durch die Einwirkung einiger Theile der Unterlage veranlaßt ist, so wie die Einwirkung einer Säure ihre Oxydation und ihre Auflösung veranlaßt; denn die Farbe des verglaßten Theils war nach der Natur der Unterlage verschieden, und diese selbst war da, wo das Metall sie berührte, verglaset worden, und bildete ein durch das Oxyd desselben gefärbtes Glas.

In der That nehmen die Oxyde dieser Metalle, die nur durch einen eigenen Zusammenfluß von Ursachen entstehen können, den metallischen Zustand leicht wieder an, sobald man sie der Einwirkung der Hitze aussetzt, und sie nicht mehr durch eine abgeleitete Verwandtschaft geschützt werden: man kann daher nicht annehmen, daß eben diese Ursache in einem weit höheren Grade einen ganz entgegengesetzten Erfolg hätte hervorbringen können.

Diese Erklärung muß man auch in Ansehung der Verglasung gelten lassen, die Macquer an der Oberfläche silberner Kügelchen hat entstehen sehen, die in Kugeln von Porcelan = Teig eingeschlossen waren. Man sieht an der Verbrennung der Diamanten und anderer verbrennlichen Körper, die sie in den aufs sorgfältigste verschlossenen Porcelan = Gefäßen erleiden, sobald man sie einer sehr hohen Temperatur aussetzt, daß das Porcelan unter diesen Umständen gegen den Zutritt des Oxygens nicht sichert: das Silber ist also der ver=

---

*) Macquer's chemisches Wörterbuch, bei dem Worte Brennglas.

einigten Einwirkung des Porcellans und des Oxygens ausgesetzt; es befindet sich in einem gleichen Fall, wie ein Silberoxyd, das in Verbindung mit den Erden einer starken Hitze widersteht. Der Erfolg könnte auch von dem etwa in der Porcelanerde enthaltenen Wasser herrühren, allein die Erklärung würde dieselbe bleiben.

370. Da die Cohäsionskraft der Oxydation entgegenstrebt, so müssen die Metalle der Einwirkung des Oxygens im Verhältniß mit ihrer Härte widerstehen, und die Temperatur muß nach dem Verhältniß ihrer Schmelzbarkeit erhöht werden, wenn die Verwandtschaft als gleich angenommen wird: auch erhalten sich einige Metalle, die eine starke Verwandtschaft zum Oxygen besitzen, wie der Zink und das Zinn, ohne Oxydation, oder werden doch nur leicht an ihrer Oberfläche oxydirt, wenn man sie der Atmosphäre ausgesetzt läßt; oxydiren sich aber, sobald sie flüssig werden, oder sogar schon bei der Annäherung, zum tropfbaren Zustande, sobald sich ihre Cohäsionskraft hinlänglich geschwächt findet.

Obgleich die Verwandtschaft des Quecksilbers gegen das Oxygen, wenig verschieden zu seyn scheint von der Verwandtschaft des Goldes und Silbers, so kann es sich doch bei einer gewissen Temperatur oxydiren; am günstigsten scheint hierzu diejenige, wobei es seinem Siedepunkt nahe kommt: wenn es nicht die Eigenschaft besäße, bei einer nicht sehr hohen Temperatur zu verdunsten, so würde es sich mit dem Oxygen nicht leichter verbinden, als das Silber und Gold; weil es, nachdem es oxydirt ist, das Oxygen bei einer nicht viel höheren Temperatur fahren läßt, als wobei die Oxydation erfolgte, und weil, um die Gegenwirkung der Cohäsionskraft zu über-

winden, wenn man sich dieselbe in einem höheren Grade bei ihm vorhanden denkt, eine stärkere Hitze nöthig wäre, als diejenige ist, wobei es sich als Oxyd behaupten kann.

Daß also Gold und Silber, vermöge der bloßen Einwirkung der Hitze sich nicht zu oxydiren vermögen, rührt bloß daher, weil sie zu ihrem flüssigen Zustande eine höhere Temperatur nöthig haben, als wobei das Quecksilber-Oxyd bestehen kann. Daß sogar die Cohäsionskraft, welche das Quecksilber noch im tropfbaren Zustande besitzt, und die sich in ihren Wirkungen mit seinem specifischen Gewichte vereinigt, seiner Verbindung mit dem Oxygen entgegenstrebt, siehet man daraus, daß man es durch starkes Schütteln in der atmosphärischen Luft, oder im Wasser, zu einem Anfange der Oxydation bringen kann, worin es die Gestalt eines schwarzen Pulvers annimmt; allein es kann diese erste Oxydationsstufe nicht überschreiten, sondern muß, um in den Zustand des rothen Oxyds zu gelangen, erst in Dunstgestalt gebracht seyn: wir werden sogleich sehen, welchen Einfluß dieser Zustand auf seinen Oxydationsgrad haben kann.

371. Eine andere Eigenschaft, wodurch die Verwandtschaft der Metalle gegen das Oxygen und der Widerstand ihrer Cohäsion in ihrem Erfolge bestimmt werden, ist ihre durch die Hitze bewirkte Flüchtigkeit. Ein Metall, welches sich wie der Zink verflüchtigt, sobald es zu schmelzen beginnt, befindet sich sogleich in dem für die Verbindung günstigsten Zustande; (I. §. 206. S. 378.) es muß sich daher unmittelbar mit einer bestimmten Verhältnißmenge von Oxygen verbinden, mit derjenigen nemlich, wobei die wechselseitige Wirksamkeit die größte Verdichtung bewirkt: diese wird hernach eine Ur-

sache, wodurch die Verhältnißmengen des in die Verbindung tretenden Oxygens beschränkt werden; die weitere Einwirkung des Oxygengases vermag alsdann der Widerstand der Verdichtung nicht zu überwinden, wie wir es bei der Bildung der schweflichten und der phosphorichten Säure — die nur unter andern Umständen in den Zustand der Schwefelsäure und der Phosphorsäure übergehen, so wie auch bei der Erzeugung des Wassers angemerkt haben, wobei sogleich bestimmte Verhältnißmengen von Hydrogen und Oxygen zusammentreten. Wenn die so entstandenen Oxyde einer höheren Hitze ausgesetzt werden, so veranlaßt ihre jetzige Feuerbeständigkeit, daß sich Oxygen daraus entbindet; und hierdurch wird es bestätigt, daß die Hitze nur in so fern zur Oxydation beiträgt, als sie den Widerstand der Cohäsion aufhebt. Diese Bemerkungen lassen sich auf die Oxydation des Quecksilbers anwenden, und erklären es, warum dasselbe auf zwei Oxydationsstufen beschränkt ist. Die innere Wechselwirkung seiner Theile widerstrebt seiner Verbindung mit dem Oxygen: wenn man dieselbe durch mechanische Mittel verringert, so geht es in einen Oxydations-Zustand über, der sich mit der Säuerung des Schwefels bei der Bildung der schweflichten Säure vergleichen läßt: um eine innigere Verbindung zu bewirken, muß es zu einem hinlänglich dichten Dunste gemacht worden seyn; alsdann befindet es sich in der atmosphärischen Luft aufgelöset, und die beiden gegen einander wirksamen ausdehnsamen Flüssigkeiten, verbinden sich nun in solchen Verhältnißmengen, wobei die größte Verdichtung erfolgen muß: vermöge dieser Verdichtung wird das sich bildende Oxyd niedergeschlagen, und seine Theilchen können sich eben so neben einander gestalten, wie die Theilchen eines

Salzes, das sich in einer Flüssigkeit krystallisirt, oder eines tropfbaren Körpers, der bei erniedrigter Temperatur in den vesten Zustand übergeht.

372. Diese Verdichtung des Metalls und des Oxygens ist keinesweges eine Hypothese, sondern sie wird durch die Feuerbeständigkeit des Oxyds erwiesen, die davon eine Folge ist: so ist das Quecksilber-Oxyd weniger flüchtig als das Metall: der bei einem nicht sehr hohen Grade von Hitze flüchtige Zink bildet ein Oxyd, welches, ohne sich zu verflüchtigen, der stärksten Hitze widersteht: das Antimon-Oxyd ist weit weniger flüchtig als sein Metall: das Arsenik-Oxyd ist es weniger als der Arsen (Arsenik-Metall), obgleich diese Oxyde einen von Natur sehr ausdehnsamen Bestandtheil in ihre Zusammensetzung aufgenommen haben; allein die ganze Wirkung von der Ausdehnsamkeit des Oxygens und des Metalls wird durch die Kraft der Verwandtschaft aufgehoben, und erst wenn jene bis zu einem hinreichenden Grade gespannt ist, kann sich ein größerer oder geringerer Theil des Oxygens als Gas entbinden.

Man sieht also, daß die Oxyde zu einem Punkte der Oxydation gelangen müssen, den sie unter den gewöhnlichen Umständen nicht überschreiten können, das heißt, so lange als nicht die Verwandtschaft des Oxygens durch irgend einen für seine Wirksamkeit günstigen Umstand unterstützt wird; und daß sie besonders diesen Punkt erreichen müssen, wenn ihre Flüchtigkeit ihnen eine Einwirkung auf das Oxygen gestattet, welche weder durch die Cohäsionskraft, noch durch das specifische Gewicht im mindesten geschwächt ist.

373. Mehrere Chemiker, über diese vesten Punkte betroffen, worauf einige Oxydationen beschränkt sind, nehmen an, die Verbindung des Oxygens sey stets bestimmten Graden unterworfen: sie leihen der Natur eine Wage, die, ihren Beschlüssen gehorsam, die Verhältnißmengen der Verbindungen bestimme, ohne einige Rücksicht auf die Umstände zu nehmen, in denen man die Ursachen antreffen kann, wodurch die Wirksamkeit der nach Verbindung mit einander strebenden Körper beschränkt wird, und deren Einfluß zu schätzen für die Theorie von Wichtigkeit ist.

Ein Chemiker, dessen Meinungen von großem Gewicht sind, Proust, hat besonders diese Lehre zu begründen gesucht, indem er sie mit mehreren neuen und merkwürdigen Thatsachen unterstützt. Da meine Erklärungen auf einer andern Voraussetzung beruhen; so scheint es mir schicklich, seine Meinung mit seinen eigenen Worten darzulegen.

„Diese stets unveränderlichen Verhältnißmengen, diese „immer gleichen Eigenschaften, welche die wahren Zusam„mensetzungen der Kunst oder der Natur auszeichnen, mit „einem Wort, dieses von Stahl so richtig erblickte pondus „naturae, alles dieses, sage ich, steht eben so wenig in der „Gewalt des Chemikers, als das Gesetz der Wahlanziehung, „welches bei allen Verbindungen den Vorsitz führt *).“

Proust wendet also auf die Oxyde einen Grundsatz an, den er für allgemein hält: er sieht die Verwandtschaft der Körper als eine Wahlverwandtschaft an, und glaubt, die Verhältnißmengen, woraus jede Verbindung besteht, gleich=

*) Annales de Chimie, Tom. XXXII. p. 31.

sam durch ein unabänderliches Gesetz bestimmt. Ich will die Untersuchungen nicht wiederholen, in welche ich mich bei den übrigen Verbindungen eingelassen habe; aber ich muß darthun, daß die von mir aus der chemischen Wirksamkeit der Körper gezogenen Folgerungen aus den Eigenschaften der Oxyde eine neue Bestätigung gewinnen, und dadurch größere Allgemeinheit erhalten können.

Ich muß also zeigen, daß die Verhältnißmengen des Oxygens bei den Oxyden mit denen, die man bei andern Verbindungen antrifft, von einerlei Umständen abhängen; daß diese Verhältnißmengen von dem Punkte an, wo die Verbindung zuerst möglich wird, bis zu demjenigen, wo sie die höchste Stufe erreicht, fortschreitend zunehmen können, und daß das bisweilige Ausbleiben dieses Erfolgs nur daher kommt, weil die von mir angezeigten Umstände dieser fortschreitenden Einwirkung hinderlich werden: ich will hier die Beweise für meine Meinung anfangen, die in den folgenden Kapiteln entwickelt werden sollen.

374. Wenn solche Metalle, die sich während ihrer Verflüchtigung oxydiren, augenblicklich das Oxygen in einem Verhältnisse aufnehmen, das man als gleichförmig betrachten kann, und wenn die mit ihm verbundenen bestimmten Verhältnißmengen von Oxygen für die von mir bestrittene Meinung zu sprechen scheinen; so verhält es sich doch anders mit solchen, die, wie das Zinn und das Blei, in ruhigen Fluß gerathen: bei diesen ist die Oxydation fortschreitend, von dem schwächsten Grade bis zu einem andern, der indessen nicht immer die, unter andern Umständen für sie mögliche, höchste Oxydationsstufe erreicht, und man sieht die Farben und andere mit jedem Oxy-

dationsgrade verbundene Eigenschaften nach einander zum Vorschein kommen. So fängt das Blei mit einem grauen Oxyd an, nachher geht es durch mehrere Schattirungen von Gelb, und zuletzt wird es, vermittelst eines noch nachher anzugebenden Umstandes, roth: das Eisen geht gleichfalls durch mehrere Abstufungen, und nimmt ungleiche Eigenschaften an, so wie die Oxydation fortschreitet: ähnliche Erscheinungen kann man bei mehrern Metallen bemerken.

Wenn also mehrere Metalle bei einer gewissen Temperatur zu einem Oxydationsgrade gelangen, wobei die Verhältnißmengen des Oxygens unabänderlich scheinen; so rührt dies nur daher, weil die Umstände bei der Oxydation alsdann immer dieselben sind, und weil alle Verbindungen, die unter einerlei Umständen entstehen, unter einander gleichförmig seyn müßen: nun finden sich die Umstände einer Oxydation vorzüglich alsdann ganz besonders bestimmt, wenn dieselbe in eben dem Augenblicke erfolgt, wo die Metalle durch ihre ausdehnsame Spannung verflüchtigt werden: mag aber das Metall sich verflüchtigen können, oder mag es sich nach den auf einander folgenden Graden der Hitze ungleicher oxydiren; so erkennt man doch leicht, daß die Verbindung mit dem Oxygen in ihm ungleich, und sogar unbestimmt ungleich seyn kann, von da an, wo durch das aufhörende Uebergewicht der Cohäsionskraft die Oxydation möglich wird, bis zu der Gränze, wo sie aufhört es zu seyn, wofern nicht die gegenseitige Verwandtschaft beider Bestandtheile durch irgend eine andere unterstützt wird, die den Oxydationspunkt weiter hinauf rückt.

Wenn man die durch eine vorgegangene Verdichtung auf einen bestimmten Grad gelangten Oxyde in eine stärkere Hitze

bringt,

bringt, als bei ihrer Oxydation vorhanden war; so lassen sie einen Theil ihres Oxygens fahren, und bleiben in einem veränderten Zustande zurück.

So enthält das durch die Sublimation gewonnene Antimon-Oxyd, nach Thenard, 20 Hunderttheile Oxygen: dieses Oxyd, einer allmähligen Hitze ausgesetzt, hat ihm vier andere Grade der Oxydation geliefert, die zwischen 16 und 20 Theilen Oxygen enthielten: ob man nun gleich die Angabe dieser Resultate, die nur um einige Hunderttheilchen von einander verschieden sind, nicht für völlig genau annehmen kann, so erlauben doch die Eigenschaften dieser Oxyde keinen Zweifel darüber, daß sie nicht wirklich ungleiche Verhältnißmengen von Oxygen enthalten sollten. Eben dieser Chemiker schließt aus seinen merkwürdigen Versuchen über den Kobalt, daß es wenigstens vier Arten von Kobalt-Oxyd gebe, das blaue, das olivenfarbne, das braune und das schwarze, in welchen ungleiche Verhältnißmengen von Oxygen sich befinden.

Clement und Desormes haben gefunden, daß das sublimirte Zink-Oxyd ungefähr 18 Hunderttheile Oxygen enthalte; allein in einer starken Hitze gehalten, nahm es eine gelbe Farbe an, und sie schätzten das übrige darin befindliche Oxygen nur auf 11,64 *), sie setzen mit Recht hinzu, daß man, durch eine noch stärkere Erhitzung, aus dem weißen Oxyde wahrscheinlich noch mehr Oxygen hinaustreiben könne. Man muß bemerken, daß nach Vauquelin, dessen Genauigkeit bekannt ist, das Oxyd des schwefelsauren und des salpetersauren Zinks 0,31 enthält. **)

*) Annales de Chimie, Tom. XLII.

**) Ebendas. Tom. XXVIII.

Man findet diese Desoxydation vermöge der Hitze, besonders bei solchen Oxyden, die sich ohne Verflüchtigung des Metalls bilden und leichter verschiedene Oxydationsstufen annehmen; bei allen giebt es einen für die Verbindung mit der größten Menge von Oxygen günstigsten Punkt der Temperatur; über diesen Punkt hinaus verlieren sie durch die Hitze einen größern oder geringern Theil von Oxygen, nach der jedesmaligen Temperatur und nach der Kraft, womit sie dasselbe an sich gebunden halten.

Wenn man das rothe Blei-Oxyd einer starken Hitze aussetzt, so vertreibt man daraus einen Theil seines Oxygens, und bringt es in den Zustand des gelben Oxyds: das Blei-Oxyd kann also nicht zu derjenigen Verhältnißmenge von Oxygen gelangen, wovon es die rothe Farbe bekommt, wenn man es auf eben dem Grade der Hitze hält, die erforderlich war, oder die es wenigstens hat ertragen können, um gelb zu werden; so daß das rothe Oxyd, eben dieser Hitze ausgesetzt, auf die gelbe Farbe zurückkommt, indem es den Theil Oxygen, wodurch die beiden Oxyde sich unterscheiden, fahren läßt: hieraus erklärt sich, warum man bei der Verfertigung der Mennige das Oxyd zuletzt in einer geringern Hitze hält, als es bis dahin ertragen hat, und zu dem Ende versperrt man die zur Unterhaltung des Feuers nothwendige Gemeinschaft mit der Luft.

Das Mangan-Oxyd (Braunstein) läßt in der Hitze desto mehr Oxygen fahren, je mehr man sie erhöht, und man kann es dadurch fast bis in den Zustand des weißen Oxyds bringen; allein die Hitze muß dabei fortschreitend verstärkt werden, so daß diejenige, welche den einen Theil zu entbinden vermag,

zur Verflüchtigung des nachfolgenden nicht mehr hinreicht. Wäre das schwarze Oxyd ein bloßes Gemenge des am stärksten und des am schwächsten oxydirten Metalls, wie man es bei der von mir zu untersuchenden Meinung annehmen muß, und gäbe es keine Zwischenstufen der Oxydation; so müßte einerlei Temperatur zu dem Uebergange des ganzen Oxyds aus einem Zustande in den andern hinreichend seyn: allein die Erfahrung beweist, daß das Oxyd, eben so wie andere Verbindungen, einen immer größern Widerstand leistet, so wie die Menge des Oxygens darin abnimmt.

Auf gleiche Weise verhält sich das Eisenoxyd; denn wenn man das rothe Oxyd dem Feuer aussetzt, so nimmt es allmählig eine Purpurfarbe an, die immer mehr und mehr dunkel wird; es nähert sich dadurch dem schwarzen Oxyd.

Eben deshalb bildet sich, wenn man die Oxydation des Eisens vermöge einer sehr starken Hitze betreibt, nicht das rothe Oxyd, sondern ein schwarzes. In diesem Zustande befinden sich die Schuppen, die beim Schmieden unter dem Namen des Hammerschlags vom Eisen abspringen, und deren sich Priestley zu mehreren Versuchen bedient hat?

375. Wird die Wirksamkeit der Hitze durch die Einwirkung irgend eines andern Körpers unterstützt, so läßt das Oxyd sein Oxygen leichter fahren, wenigstens bis auf den Punkt, der für die nun entstehende Verbindung paßt: kann sich hingegen der andere Körper mit dem Oxyd verbinden, so hilft er, mit der ganzen Kraft der Verbindung, die er mit dem Oxyd eingehen kann, den vorhandenen Oxydationsgrad erhalten, bis die Ausdehnsamkeit des Oxygens diese Wirkung besiegt.

Das Oxyd des Goldes und des Silbers z. B. können mit den verglasbaren Körpern, die mit ihnen in Verbindung treten, zusammenschmelzen; sie ertragen alsdann einen weit stärkern Grad von Hitze, als sonst zu ihrer Reduktion hinlänglich wäre: daher kommt es, daß das Silberoxyd, wenn es mit der Erde, die es in einem thönernen Schmelztiegel auflöset, zusammen verglaset, sich, nach Sage's Beobachtung *), nur durch Beihülfe verbrennlicher Körper reduciren läßt.

Die Körper, welche sich auf solche Weise mit den Oxyden verbinden können, befördern eben dadurch die Oxydation der Metalle, wie wir in Ansehung des Goldes und Silbers gesehen haben, wenn man sie auf einer Unterlage, die mit ihrem Oxyde zusammen verglasen kann, einer starken Hitze aussetzt (369). Auf gleiche Art befördert die Kapelle aus phosphorsaurem Kalk die Bildung solcher Oxyde, womit sie in Verbindung treten kann, und nicht deswegen, wie man sonst glaubt, weil die geschmolzenen Oxyde in ihre Zwischenräume aufgenommen werden können.

In dieser Eigenschaft der abgeleiteten Verwandtschaft findet man den Grund von den ungleichen Wirkungen, welche die Säuren und die Alkalien bei Oxyden und Metallen hervorbringen. Im Allgemeinen wirken die Säuren stärker auf die wenig, als auf die in hohem Grade oxydirten Metalle; auch befördern sie die Verbindung des Oxygens bis zu demjenigen Punkte der Oxydation, der für die Verbindung mit ihnen zuträglich ist: die Schwefelsäure vertreibt den Theil des Oxygens, um welchen das schwarze Mangan-Oxyd von dem weißen ver-

*) Mémoires de l'Acad. des Sciences. 1786.

schieden ist, bei einer weit geringern Hitze, als zu dessen Entbindung durch das Feuer allein nothwendig seyn würde.

Die Alkalien hingegen, die eine stärkere Neigung zu besitzen scheinen, sich mit den sehr oxydirten Metallen zu vereinigen, verzögern die Entbindung des Oxygens durch Hitze: ich habe Kali mit Mangan-Oxyd zu der von Scheele beschriebenen und wegen der Farbenwechsel ihrer Auflösung merkwürdigen Verbindung (Chamaeleon mineralis) zusammen geschmolzen; dazu bedurfte es einer Hitze, die zur Vertreibung eines Theils Oxygen aus dem Oxyd allein hinlänglich gewesen wäre, und es hat sich gar keines daraus entbunden: eben so hat sich das rothe Bleioxyd mit dem Alkali zusammen schmelzen lassen, ohne daß sich Oxygen-Gas entwickelt hätte.

376. Ferner kann ein Körper durch seine Einwirkung auf das Oxygen allein den Zustand des Oxydes abändern; so theilt das rothe Quecksilber-Oxyd, mit Quecksilber zusammengerieben, sein Oxygen mit einer unbestimmten Menge des letzteren, und bildet ein Oxyd, worin die Verhältnißmengen veränderlich sind, und welches verschiedene Schattirungen von gelbgrau annimmt: Vauquelin hat ohne einige Gas-Entbindung, bei der Erhitzung gleicher Theile Eisenfeile und rothen Eisen-Oxyds, zusammen ein schwarzes Oxyd erhalten, worin nicht über 0,25 Oxygen waren *), da das rothe Oxyd vorher 0,40 bis 0,49 enthielt; allein man kann nicht daran zweifeln, daß man, bei andern Verhältnißmengen, durch dieses Verfahren Oxyde erhalten werde, worin sich das Oxygen in ganz andern

*) Système des Connaissances chim. Tom. VI, p. 161. Wolffs Auszug, Th. II. S. 403.

Verhältnißmengen, als im schwarzen Oxyd, befinden könnte; ein Versuch von Chenevix beweiset, daß man durch ein ähnliches Mittel ein Oxyd sehr weit unter den Oxydations-Punkt hinabbringen könne, den man sonst für das Minimum ansieht. Er hat ein Kupfer-Oxyd gebildet, worin nur 0,115 Oxygen enthalten war, indem er ein Oxyd, welches 0,20 enthielt, mit dem Metall selbst zusammenschmelzte *). Dieses Oxyd kommt in seiner Farbe dem Kupfer nahe, und es behält dieselbe, wenn man es vorsichtig als Bestandtheil in Emailen bringt, denen es eine Farbenschattirung von sehr schönem Ansehn mittheilt, die sich aber schwer zu Stande bringen läßt.

Diese Einwirkung der Körper auf das Oxygen bildet auch Verbindungen, die sich abscheiden, und man bringt dadurch die Metalle bei einer weit geringern Hitze, als für sich allein dazu erforderlich gewesen wäre, auf verschiedene Stufen der Oxydation bis zur gänzlichen Reduction hinab. Ich habe das weiße Zinkoxyd in den Zustand des gelben zurückgebracht, indem ich darüber einen Strom von Hydrogengas in einer glühenden Röhre hinstreichen ließ, aber bei einer weit geringern Hitze, als ohne Hydrogen zu diesem Resultate nöthig gewesen wäre. Daher rühren auch die Erscheinungen der Zersetzung des Ammoniums durch die Oxyde. Thenard hat bemerkt, daß das aus seinen Auflösungen vermittelst des Eisens und des Zinks niedergeschlagene Antimon eine schwarze Farbe hatte, und nur noch 0,02 Oxygen enthielt.

377. Daß der Wärmestoff nur als eine, der Cohäsion entgegenwirkende, Kraft die Oxydation befördert (I. §.209. S.384.),

*) Philos. Transactions, 1802.

und daß er sogar den weitern Fortgang der Oxydation hindert, bestätigt sich auch dadurch, daß man bei mehrern Metallen, wenn man die höchste bei der zuträglichsten Temperatur nur mögliche Stufe der Oxydation erreicht hat, noch von derjenigen entfernt bleibt, die man durch die Einwirkung des verdichteten und in einer andern Verbindung nur schwach gebundenen Oxygens erhalten kann: so theilt man dem rothen Bleioxyd noch mehreres Oxygen vermittelst der oxydirten Salzsäure und der Salpetersäure mit, wie Scheele schon beobachtet hatte, und wie Proust genauer gezeigt hat; dieses Oxyd nimmt dadurch eine braune Farbe an, und läßt den aufgenommenen Ueberschuß von Oxygen bei der Hitze leicht wieder fahren. Chenevix scheint eine ähnliche Ueberoxydation sogar bei dem Quecksilberoxyd hervorgebracht zu haben. Thenard hat bemerkt, daß das Antimon, welches vermittelst des Feuers nur 0,20 Oxygen annimmt, durch ähnliche Mittel bis auf 0,32 annehmen kann. Das Arsenik-Oxyd geht unter eben denselben Umständen in den Zustand der Säure über, indem es sich mit einer neuen Menge Oxygen verbindet. Die Wirkungen, welche ich der stärkern Verdichtung zugeschrieben habe, die durch die gegenseitige Einwirkung des Oxygens und des Metalls in bestimmten Mengenverhältnissen entsteht, werden durch die ausdehnende Einwirkung der Hitze aufgehoben, wie man es bei der Zersetzung des Salpeters und unter allen ähnlichen Umständen findet (I. §. 184. S. 334.): alsdann weicht der letzte Antheil von Oxygen, der die Verdichtung bewirkte, vermöge der Expansiv-Kraft, und das übrige Oxygen wird jetzt nach dem Verhältniß der Menge des darauf einwirkenden Metalls gebunden gehalten, so daß die Kraft der Hitze zu seiner Ver-

treibung desto stärker werden muß, jemehr seine Menge abnimmt: daß man diese Erscheinung bei der Reduction des Quecksilbers nicht bemerkt, rührt von der großen Flüchtigkeit dieses Metalls und von der Schwächung her, die seine Einwirkung auf das Oxygen durch die Ausdehnung erleidet.

Man hat geglaubt, daß sich die Metalle im Zustande einer starken Oxydation schwerer reduciren lassen, als bei geringer Oxydation. Dies scheint in Ansehung des schwarzen Quecksilber-Oxydes richtig, in welchem das Oxygen weniger verdichtet ist, als in dem rothen: man kann vermuthen, daß sich das Antimon-Oxyd, worin Thenard nur 0,02 Oxygen fand, in gleichem Falle befinde; allein bei den übrigen Oxyden bemerkt man keine merkliche Verschiedenheit, wie es auch seyn muß, da man durch die Hitze einen Theil des Oxygens austreiben und dadurch die von seinen Verhältnißmengen herrührenden Ungleichheiten der Verdichtung aufheben kann. Ich habe das vermittelst der Salpetersäure stark oxydirte Zinn-Oxyd bei der Reduction mit einem Zinn-Oxyde verglichen, das sich nur auf der ersten Oxydationsstufe befand, und ich habe in dem Grade der Hitze, der zu beiden Reductionen erforderlich war, keine Ungleichheit bemerkt. Thenard sagt zwar, daß das Antimon-Oxyd, welches vermittelst der Säuren aus der alkalischen Auflösung des durch Salpeter oxydirten Antimons niedergeschlagen wird, zu seiner Reduction ein heftigeres Feuer fodere, als die übrigen: allein vermuthlich rührt diese Verschiedenheit von einem kleinen Antheil Alkali her, den es noch gebunden hält; denn ich habe gezeigt *), daß das

*) Mémoires, de l'Acad. des Sciences, 1788.

vermittelst des Salpeters oxydirte Antimon eine Verbindung des Oxyds mit Kali ist, und Thenard hat die Verhältnißmengen dieser Verbindung bestimmt.

378. Aus einem ähnlichen Grunde muß die Oxydation ihre verschiedenen Stufen weit leichter durchlaufen, sobald die Cohäsionskraft aufgehoben ist; und so findet man es auch bey Metallen, die durch Verbindung mit dem Quecksilber, und vorzüglich bei solchen, die durch Verbindung mit den Säuren flüssig geworden sind: wenn sie sich in ihren Auflösungen auf der niedrigsten Stufe der Oxydation befinden, so können sie an der Luft unmerklich zu einer weit höheren übergehen; doch leidet diese Bemerkung nur Anwendung auf solche Metalle, die auf das Oxygen kräftig einwirken, bey den übrigen kann der Erfolg durch die abgeleitete Verwandschaft der Säure beschränkt werden.

Eben so verschlucken die aus metallischen Auflösungen, worin sie nur schwach oxydirt waren, niedergeschlagenen Oxyde, wegen des Mangels an Zusammenhang in ihrem pulverigen Zustande, ungeachtet der Sättigung, die sie schon erreicht haben, nach und nach neue Mengen von Oxygen, und gelangen zu einem höhern Oxydations-Grade, als wozu man sie vermittelst der Hitze allein bei dem Durchgange durch verschiedene Farben-Abstufungen bringen kann; doch muß man bemerken, daß die Farben der metallischen Niederschläge nicht von dem Grade der Oxydation allein abhängen.

379. Das Oxygen hält in seiner Verbindung mit den Metallen, so wie in denen, die es mit andern Körpern bildet, eine mehr oder minder große Menge von Wärmestoff gebunden; daher rührt ein Theil der Eigenschaften, wodurch sich

die Oxyde in ihren Aehnlichkeiten mit den verbrennlichen Körpern auszeichnen: die Oxyde des Goldes, Silbers und Quecksilbers enthalten davon viel; daher giebt ihre Verbindung mit dem Ammonium, bey einer geringen Erhöhung der Temperatur, oder selbst durch bloßen Druck, die Erscheinung des Verknallens (Anmerkung XX, XXI.). Das Kupfer-Oxyd, welches ebenfalls das Ammonium bei einer erhöhten Temperatur zersetzen kann, läßt dennoch gar keinen Knall hören; woraus man sieht, daß es dem Oxygen darin weit mehr an Wärmestoff fehlt. Das Knallsilber tönt stärker, als Knall-Gold oder Knall-Quecksilber, so daß das Oxygen in seiner Verbindung mit dem ersteren Metall mehr Wärmestoff zu behalten scheint, als mit den letzteren.

380. Für die Verwandtschaft der Metalle gegen das Oxygen giebt es keinen genauen Maaßstab, weil sich die Stufen der Sättigung, wozu die Eigenschaften des Oxygens und die ihrigen gelangen, nicht vergleichen lassen, und weil die Gränzen der Oxydation nicht bloß von der Verwandtschaft der Metalle gegen das Oxygen, sondern außerdem noch von der in ihnen und selbst von der in ihren Oxyden befindlichen Cohäsionskraft abhängig sind. Indessen lassen sich die Metalle in solche eintheilen, die das Oxygen bei der bloßen Einwirkung der Hitze fahren lassen; in solche, denen es durch das Hydrogen entzogen werden kann; in solche, bei denen man kräftigerer Mittel bedarf, um das Oxygen daraus zu entbinden; und endlich in solche, bei denen die Reduction nur unvollkommen, oder zweifelhaft bleibt. Die Metalle der erstern Art sind Gold, Silber, Platin und Quecksilber: auch das Blei scheint dahin zu gehören; denn wenn man ein Bleioxyd einem

starken Feuer in einem Tiegel aussetzt, so sublimiren sich Kügelchen im metallischen Zustande; und daß es der übrige Theil nicht ebenfalls thut, rührt wahrscheinlich nur von der starken Einwirkung dieses Oxyds auf die Erde des Tiegels her, wodurch es sich mit derselben verglaset, und eben deshalb in seinem oxydirten Zustande erhalten wird.

Das Kupfer befindet sich in der zweiten Klasse; denn sein Oxyd reducirt sich durch die Einwirkung des Hydrogens im Ammonium, oder wenn man Hydrogen-Gas bei einer hohen Temperatur darüber fortstreichen läßt. Nach dem, was ich so eben über das Blei gesagt habe, ist es nicht auffallend, daß das Bleioxyd bei einer hohen Temperatur durch das Hydrogengas reducirt werden kann, wie schon Priestley und noch genauer Guyton gezeigt hat, der zugleich bewies, daß dabei Wasser, nach dem Verhältnisse des vom Metall ausgeschiedenen Oxygens und des verschluckten Hydrogens, gebildet werde. Die Arseniksäure überläßt ihr Oxygen ebenfalls dem Hydrogen, und nimmt dadurch, nach Pelletier's Beobachtung, den metallischen Zustand wieder an: der Wismuth würde sich wahrscheinlich eben so verhalten.

Die Oxyde, die sich durch das Hydrogen nicht gänzlich reduciren lassen, müssen sämmtlich die Eigenschaft besitzen, das Wasser zu zersetzen: sobald das Hydrogen alles, was es als Reductionsmittel gegen die Oxyde bei gleichbleibender Temperatur vermag, geleistet hat, so muß die dem Metall übrige Wirksamkeit, gegen das nicht verbundene Oxygen eine Kraft von gleicher Größe seyn *). Aber die Mengen von Oxygen,

*) Lorsque l'hydrogène a produit tout son effet de réduction sur les oxides dans la même température, ce qui leur

die jedes Metall in diesem Zustande zurückhalten kann, sind ungleich.

Einige Metalle lassen sich leicht vermittelst der Kohle reduciren, und andere widerstehen dergestalt, daß man nur zweifelhafte Reductionen derselben erhalten kann: indessen darf man die Verwandtschaft des Metalls gegen das Oxygen nicht bloß nach der Schwierigkeit seiner Reduction beurtheilen; die Schmelzbarkeit des Metalls, und die Verdichtung des Oxydes, haben Einfluß auf die Reduction, so daß sie bloß dadurch schon bei einem Metalle schwierig wird, wenn es sich nur sehr schwer schmelzen läßt.

Diejenigen Metalle, die eine stärkere Verwandtschaft gegen das Oxygen besitzen, können dasselbe denen entziehen, worin sie schwächer ist: so vermag das Eisen die Reduction des Quecksilber-Oxyds zu bewirken, und das Zinn thut ein Gleiches beim Kupfer-Oxyd, eine Eigenschaft, worauf die Reinigung der Bronze beruht, welche man dadurch zu Stande bringt, daß man Kupfer-Oxyd und Zinn zusammenschmelzt,

---

reste d'action sur l'oxigène non combiné doit être une force égale. — Ich möchte diese Stelle etwa so umschreiben. „Wenn „das Hydrogen einem Oxyd so viel Oxygen entzogen hat, als es „ihm bei einer vorhandenen gleichbleibenden Temperatur ent„ziehen kann, so muß die Kraft, mit welcher das Metall den „Antheil von Oxygen festhält, der sich nicht mit dem Hydrogen „verbunden hat, eben so groß seyn, als die Kraft, mit welcher „das Hydrogen das an sich genommene Oxygen festhält.“ Befindet sich demnach das Metall im metallischen Zustande, so muß seine Kraft gegen dasselbe stärker seyn, als die Kraft, wodurch das Oxygen im Wasser gebunden ist. Es muß also das Wasser zersetzen. F.

wobei jenes das Oxygen an dieses abtritt; allein die Einwirkung der Oxyde gegen einander und auf die Metalle verursacht, daß diese Desoxydation nur in wenigen Fällen Statt findet.

Die Reduction der Metalle vermittelst der Kohle zeigt, nach der jedesmaligen Kraft, womit das Oxygen von dem Metall zurückgehalten wird, ungleiche Erscheinungen: je stärker das Oxygen gebunden ist, eine desto höhere Temperatur wird erfodert, um diese Vereinigung zu schwächen, so daß man das Platin nur bei der höchsten Temperatur, und den Tungstein und das Molybdän fast gar nicht zu reduciren vermag. Die Erscheinungen wechseln sehr ab, nach Verschiedenheit der Gasarten, die sich dabei entbinden, nach Verschiedenheit der Temperatur und nach dem Grad der Verdichtung des Oxygens. Läßt das Metall dasselbe leicht fahren, so giebt die Kohle ihrerseits Kohlenstoff und Hydrogen in dem gehörigen Verhältnisse her, daß daraus unmittelbar Kohlensäure und Wasser, welches in dieser Säure aufgelöst gehalten wird, gebildet werden können: ist aber die Temperatur sehr hoch, so strebt die Kohle, von ihrer Seite, mehr Hydrogen zu geben, und von der andern Seite giebt das Metall zu wenig Oxygen her, um die beiden sonst möglichen Verbindungen zu Stande zu bringen (287) alsdann entsteht jene dreifache Verbindung, die ich oxydirtes Kohlen-Hydrogen genannt habe. Daher kommt es, daß, nach Cruikshank's Meinung, desto mehr von diesem Gase entsteht, jemehr Hitze die Metalle zu ihrer Reduction nöthig haben: allein auch diejenigen, die sich sehr leicht reduciren lassen, geben das Oxygen anfangs leichter her, als beim weitern Fortgange; so daß man, wie Priestley

und Woodhouse bemerkt haben, im Anfange bei der Reduction solcher Metalle, vermittelst der Kohle, viel Kohlen-Säure und wenig oxydirtes Kohlen-Hydrogen erhält; die Verhältnißmenge des letztern nimmt aber immer mehr zu, und gegen das Ende bekommt man fast dieses allein.

381. Die Oxyde besitzen mehr oder weniger die Eigenschaft, sich mit den Alkalien zu verbinden: im Allgemeinen scheint sie nach dem Verhältnisse zu wachsen, wie die Oxydation weiter fortgeschritten ist; so daß die Einwirkung der Alkalien eine sonst durch die Hitze hervorgebrachte Entbindung des Oxygens zu hindern vermag (375), und daß sie offenbar die Fortschritte der Oxydation bei einigen Metallen, besonders beim Zinne, befördert.

Wenn einige Oxyde, z. B. das Eisen-Oxyd, dieser Verbindung entgegen zu streben scheinen; so ist man zu der Vermuthung berechtigt, diese Ungleichheit rühre nur von der Cohäsionskraft des Oxydes her: denn wenn das Eisen sehr oxydirt ist, so verglaset es mit den alkalischen Enden zusammen leichter, als auf einer geringern Oxydationsstufe.

Oxyde, die vermöge ihrer natürlichen Anlage eine große Menge Oxygen annehmen können, gehen zuletzt in den entschieden sauren Zustand über, und bilden eigene Säuren.

Das Arsen (Arsenik-Metall) besitzt diese Eigenschaft im höchsten Grade: hundert Theile des Metalles verbinden sich anfangs, nach Prousts Schätzung, mit 33 Theilen Oxygen *).

*) Journal de Physique, Tom. LI.

In diesem Zustande besitzt es ähnliche Eigenschaften, wie die stark oxydirten Metalle: es löst sich ziemlich leicht in den Alkalien, und sehr wenig in den Säuren auf: es hat eine größere Feuerbeständigkeit bekommen, als es von Natur besitzt; aber es befindet sich an der Grenze derjenigen Verhältnißmenge von Oxygen, die es durch Beihülfe der Hitze annehmen kann; indessen nimmt es eine größere Verhältnißmenge desselben auf, wenn man es mit solchen Körpern behandelt, die das Oxygen schwach gebunden und verdichtet in sich halten, wie die Salpetersäure oder deren Salze: durch diesen neuen Antheil von Oxygen zu einer Säure geworden, erhält es eine weit größere Feuerbeständigkeit, so daß sich bei dieser Verhältnißmenge seine Bestandtheile einander gegenseitig mehr verdichtet haben, als in dem Oxyde: hebt man die Wirkung dieser Verdichtung durch die Hitze auf; so geht der Antheil von Oxygen, wodurch das Arsen feuerbeständig wurde, als Gas davon, es kehrt in den Zustand des Oxydes zurück und entweicht, vermöge der nun erhaltenen Flüchtigkeit, der Einwirkung der Hitze, welche den übrigen Theil seines Oxygens zu entbinden strebt.

Diese feuerbeständige Säure nimmt leicht den festen Zustand an und ließe sich ohne Zweifel zum Krystallisiren bringen. Von dieser Neigung zur Festigkeit, rührt ihre Eigenschaft her, sowohl mit denjenigen alkalischen Grundlagen, welchen diese Eigenschaft weniger eigen ist, gesäuerte Salze zu bilden, wie man an demjenigen sieht, welches Macquer entdeckt hat, als auch mit den alkalischen Erden unauflösliche Salze zu liefern. (I. §. 199. S. 364.)

Das Arsen-Oxyd nimmt, bei dem Uebergange in den Zu-

stand der Säure, noch neue 20 Gewichttheile Oxygen zu den 33, die es schon hatte; so daß 100 Theile Metall, 153 Theile Säure geben: fast eben dieselbe Menge von Oxygen nimmt das Eisen auf seiner höchsten Oxydationsstufe an; allein diese gleiche Menge von Oxygen bringt bei beiden Metallen eine ungleiche Wirkung hervor, die von ihrer verschiedenen Verwandtschaft gegen dasselbe herrührt: das höchstoxydirte Eisen besitzt gar keine sauren Eigenschaften in einem irgend merklichen Grade, und die Arseniksäure besitzt sie in einem sehr hohen und kräftigen Maaße: das Eisen sättigt durch seine stärkere Wirksamkeit die Eigenschaften des Oxygens, mit dem es sich vereinigen kann, und macht sie großen Theils latent: das Arsen bringt bei den 33 Theilen, womit es sich zuerst verbindet, eine gleiche Wirkung hervor: allein in den 20 noch hinzu gekommenen Theilen behält das Oxygen viel von seinen natürlichen Eigenschaften.

Das Arsen-Oxyd läßt sich mit dem oxydirten Schwefel und Phosphor vergleichen, und noch besser mit dem Salpetergas, welches keine Eigenschaft einer Säure besitzt, aber durch seine Verbindung mit dem Oxygen die Acidität erhält.

Fourcroy hat dem Arsen-Oxyd den Namen der arsenichten Säure gegeben, indem er es mit der schweflichten und phosphorichten Säure, in ihrem Verhältnisse gegen die Schwefel- und Phosphorsäure, verglich; allein das Arsen-Oxyd wirkt auf die Alkalien nicht stärker als andere Oxyde, ja es sind ihm mehrere derselben sogar in dieser Hinsicht überlegen: die Säuren verbinden sich zwar in geringem Grade mit ihm, allein im gleichen Falle befinden sich mehrere stark oxydirte Metalle, auch wirkt ebenfalls unter den Säuren die Salzsäu-

re darauf am stärksten. Es scheint mir weit mehr Aehnlichkeit mit den übrigen Oxyden, als mit der schweflichten und phosphorichten Säure zu besitzen, und seine Eigenschaften scheinen viel besser dadurch angedeutet zu werden, wenn man es zu den Oxyden, als wenn man es zu den Säuren rechnet; ohne die Unbequemlichkeit zu erwähnen, welche bei einer Nomenclatur, wozu Fourcroy so nützlich mitgewirkt hat, unnütze Neurungen mit sich bringen. Indessen kann man allenfalls einige Aehnlichkeit mit der schweflichten Säure bei den Verbindungen mit den Alkalien bemerken, weil es alsdann die Wirkungen einer Säure äußert.

Die Tungsteinsäure besitzt eine wenig bemerkbare Acidität, und scheint von den eigentlichen Oxyden, die einen Theil ihres Oxygens fahren lassen, wenig verschieden zu seyn.

Die Acidität der Molybdänsäure ist unverkennbarer; allein sie hält den Antheil Oxygen; wovon ihre sauren Eigenschaften herrühren, nur schwach zurück, so daß sie bei der Einwirkung verbrennlicher Körper leicht wieder den Zustand des Oxyds annimmt, und alsdann geht sie von der weißen in die blaue Farbe über.

Die Chromsäure, deren wichtige Entdeckung von Vauquelin herrührt, scheint ebenfalls entschieden saure Eigenschaften zu besitzen, so viel man aus den Versuchen, die man mit den bisher erhaltenen geringen Mengen derselben hat anstellen können, zu schließen berechtigt ist. Die Chromsäure ist wegen der rothen Farbe merkwürdig, die sie in diesem Zustande besitzt und die sie dem sibirischen Bleierz und dem Spinell mittheilt: das Chrom-Oxyd besitzt andere Farben, die

nach dem Oxydationsgrade zu wechseln scheinen; so giebt es dem Smaragd eine grüne Farbe.

382. Aus den bisherigen Bemerkungen scheint mir zu folgen:

1) Daß die Metalle, so wie die übrigen Körper, welche Verbindungen eingehen, eine Verhältnißmenge von Oxygen an sich nehmen, die sich nicht bloß nach ihrer Verwandtschaft, sondern zugleich nach den sämmtlichen Umständen richtet, die ihrer Einwirkung auf das Oxygen beförderlich oder hinderlich sind.

2) Daß von allen diesen Umständen die Temperatur den stärksten Einfluß auf die verschiedenen Oxydationsstufen eines und eben desselben Metalles habe; doch giebt es einen gewissen Punkt der Temperatur, der vermittelst seiner Wirkung gegen die Cohäsionskraft des Metalls, ohne dabei die Ausdehnsamkeit des Oxygens zu sehr zu verstärken, für die Oxydation am zuträglichsten ist; so daß ein geringerer Grad dem Widerstande der Cohäsion noch zu viel Herrschaft läßt, und ein höherer die Ausdehnsamkeit zu sehr verstärkt und einen Theil des Oxygens wieder frei macht, der bei einer geringeren Temperatur in die Verbindung hätte eingehen können.

3) Daß ein Metall, welches sich beim Oxydiren verflüchtigt, dadurch einen bestimmten Grad der Oxydation erhalte.

4) Daß die Hitze nur in sofern die Oxydation befördere, als sie der Cohäsion entgegen wirkt, weil die Oxydation, wenn man dieses Hinderniß durch andere Mittel hebt, ohne Erhöhung der Temperatur statt findet.

5) Daß man, nachdem die Hitze, wegen ihrer verstärkten Wirkung, die Oxydation zu bewirken aufgehört hat, doch noch

höhere Stufen derselben, vermittelst des verdichteten Oxygens, und der Umstände, die seine Verbindung begünstigen, zu erhalten vermöge.

6) Daß die Oxyde, bei ihrer Wechselwirkung mit andern Körpern, alle Erscheinungen der abgeleiteten Verwandtschaft zeigen.

7) Daß man unter diesen Erscheinungen die Eigenschaften des Oxygens in desto höherm Maaße wieder antreffe, je weiter die Oxydation fortgeschritten ist, und daß endlich ein Oxyd die Eigenschaften erlange, wodurch sich die Säuren auszeichnen, wenn seine Beschaffenheit ihm erlaubt, sich mit einer größern Menge von Oxygen, als mit derjenigen zu vereinigen, wodurch es die gemeinschaftlichen Eigenschaften der Oxyde bekommt.

Drittes Kapitel.

Von den metallischen Auflösungen und Niederschlägen.

---

383. Die Metalle lösen sich, wie Lavoisier entdeckt hat, nur alsdann in den Säuren auf, wenn sie sich im oxydirten Zustande befinden. Aus diesen Auflösungen entstehen, nach den Umständen, unter denen sie sich bilden, nach den Verhältnißmengen der Bestandtheile in ihrer Zusammensetzung, und nach dem Grade der Oxydation, eine große Anzahl von Verbindungen. Die aus diesen Auflösungen entstehenden un-

auflöslichen Salze und Niederschläge zeigen ebenfalls viele Verschiedenheiten. Außerdem besitzen die Oxyde die Eigenschaft, sich mit den alkalischen Grundlagen zu verbinden, ferner mit diesen Grundlagen und mit den Säuren dreifache Verbindungen zu liefern, und endlich sogar, sich unter einander selbst zu verbinden. Ich werde mich hier darauf einschränken, theils die Aehnlichkeiten, die man zwischen den Metallen und den übrigen Körpern bei ihrer Einwirkung auf die Säuren und Alkalien finden kann, und theils die allgemeinen Ursachen von den verschiedenen Eigenschaften anzugeben, welche die metallischen Auflösungen und Niederschläge darbieten: ich werde mich nur bei solchen Gegenständen verweilen, über welche die Chemiker noch nicht einig sind, und deren Untersuchung ich im vorigen Kapitel angefangen habe.

Ein Metall oxydirt sich bei seiner Verbindung mit einer Säure entweder vermittelst des Oxygens, das es der atmosphärischen Luft entzieht, oder durch die Zersetzung des Wassers, oder endlich dadurch, daß es aus einem Theil der Säure selbst das verdichtete Oxygen an sich nimmt.

Diese drei Wege zur Oxydation kommen solchen Metallen zu, die eine starke Verwandtschaft gegen das Oxygen besitzen; aber nur vermittelst des ersteren kann die Oxydation eines Metalls zu Stande kommen, welches nur schwach auf das Oxygen einwirkt, wenn sich dasselbe mit einer Säure von einer ebenfalls geringen Wirksamkeit in Berührung befindet: so bilden Kupfer oder Blei in der Essigsäure, ohne in Berührung mit der Atmosphäre zu stehen, gar keine Auflösung; wird aber die Mischung der Luft ausgesetzt, so wird Oxygen verschluckt, und die Auflösung findet statt.

Besitzt die Säure eine stärkere Wirksamkeit, und wird dieselbe durch die Einwirkung der Hitze unterstützt, so erlangt ebendasselbe Metall, welches sich sonst nur durch den Beitritt des atmosphärischen Oxygens auflösen konnte, jetzt, durch die Mitwirkung der kräftigern Säure, die Eigenschaft, das Wasser zu zersetzen, wenn es gleich dieselbe ursprünglich nicht besitzt, und im Gegentheil sein Oxyd durch das Wasserstoffgas reducirt werden kann; dieses bemerkt man am Kupfer, welches sich in der Salzsäure mit Entbindung von Wasserstoffgas auflösen kann; das Arsen, das für sich selbst das Wasser nicht zu zersetzen vermag, zeigt ebendieselbe Eigenschaft.

Solche Metalle, deren Einwirkung auf das Oxygen sehr schwach ist, können sich nicht auf diese Weise oxydiren: sie müssen das Oxygen in einer Säure finden, die dasselbe leichter als das Wasser fahren lassen kann. Ein Theil der Schwefelsäure geht dadurch in den Zustand der schweflichten Säure über, während ein anderer Theil derselben, ohne eine Zersetzung zu erleiden, das gebildete Oxyd auflöst: eben so wird ein Theil der Salpetersäure, nach der jedesmaligen Stärke der Verwandtschaft gegen das Oxygen, entweder zu Salpetergas, oder zu oxydirtem Stickgas: endlich vereinigt man bei den Auflösungen des Goldes und des Platins — die, wegen ihrer zu schwachen Einwirkung auf das Oxygen oder auf die Säuren, nur vermöge der Salpeter-Salzsäure erfolgen können — mit der Eigenschaft der Salpetersäure ihr verdichtetes Oxygen leicht herzugeben, noch die Wirksamkeit der Salzsäure, welche weit stärker, als in der Salpetersäure ist.

Bei diesen Auflösungen richtet sich der Erfolg nicht bloß nach der Verwandtschaft, sowohl gegen das Oxygen, als gegen

das Metall, sondern auch nach der entgegenwirkenden Cohäsionskraft.

384. Ein oxydirtes Metall, welches sich in einer Säure auflöset, hebt gerade eben so, wie ein Alkali, die Eigenschaften derselben auf, und sättigt verhältnißmäßige Mengen der verschiedenen Säuren, wie ich es in Ansehung der alkalischen Grundlagen angemerkt habe.

Ich habe diese Eigenschaft seit meinen Untersuchungen über die Verwandtschaft außer Zweifel gesetzt, indem ich verschiedene metallische Auflösungen, die sich im neutralen Zustande, oder nahe daran, befanden, unter einander mischte, wobei ich diejenigen auswählte, deren Mischung eine Verbindung hervorbringen mußte, die sich niederschlug, oder wo sich beide Metalle bei der Mischung niederschlagen mußten, und indem ich auf gleiche Weise metallische Auflösungen mit solchen Auflösungen der Neutralsalze mischte, die vermöge ihrer Säure einen Niederschlag veranlassen mußten: unter diesen Versuchen habe ich nur bei dem salpetersauren Silber und dem oxydirt salzsauren Quecksilber gefunden, daß der Neutralitätszustand durch die Mischung verändert wurde; der tropfbare Theil war sauer geblieben. Man kann also den von mir aufgestellten Grundsatz, bis auf eine sehr geringe Zahl von Ausnahmen, für allgemein gültig ansehen, und man kann hiernach das Sättigungsvermögen der Metalle mit dem der alkalischen Grundlagen vergleichen (I. §. 47. S. 83.): so nehmen, nach Proust's Schätzung, 100 Theile Silberoxyd beinahe 29 Theile Salzsäure auf, um das salzsaure Silber zu bilden; aber 100 Theile Ammonium sättigen 200 Theile eben dieser Säure: die Sättigungsvermögen dieser beiden Grundlagen müssen sich also wie

29 zu 200 verhalten: man muß das salzsaure Silber so ansehen, als wenn es sich in gleichem Zustande mit dem salzsauren Ammonium befindet, wenn dieses genau neutralisirt ist; denn wenn man es z. B. durch die Mischung des salpetersauren Silbers, welches neutral ist, mit dem salzsauren Natron bildet, so zeigt die obenstehende Flüssigkeit, daß der neutrale Zustand durch den Austausch der Grundlage keine Abänderung erlitten hat. Indessen ändert sich das Sättigungsvermögen nach dem Grade der Oxydation, und man muß zu dieser Vergleichung solche Auflösungen anwenden, die einen völlig oder beinahe neutralen Zustand hervorzubringen vermögen.

Nicht alle Metalle können dahin gelangen, eine neutrale Auflösung hervorzubringen; sondern manche erfordern durchaus einen Ueberschuß von Säure, ohne welchen sich ihr Oxyd als ein unauflösliches Salz ausscheidet, und dabei — nach der Stärke seiner Cohäsionskraft auf einer gewissen Oxydationsstufe, und nach der Einwirkung des Wassers auf die Säure, die nach seiner Menge, nach der Temperatur, und nach der Kräftigkeit der Säure ungleich ist — einen mehr oder weniger großen Antheil von Säure mit sich nimmt.

385. Man hatte bis auf Rouelle über die Eigenthümlichkeit der Salze und über ihre Verschiedenheiten nur verworrene Vorstellungen: dieser berühmte Chemiker verbreitete viel Licht über diesen Gegenstand, der einen großen Theil der Chemie umfaßt, und ihr bei allen ihren Betrachtungen wichtig ist: er machte bei den Salzen, welche sich abscheiden können, einen Unterschied zwischen auflöslichen Salzen mit Ueberschuß von Säure, und zwischen unauflöslichen Salzen, die er bei der wenigst möglichen Menge von Säure als

neutral ansah: indessen nahm er auch eine eigne Klasse von völlig neutralen Salzen und von einer mittlern Auflöslichkeit an *).

Er zeigte ferner, daß die Niederschläge, die man vermittelst der Alkalien erhält, einen Antheil Säure enthalten, und dadurch den Salzen mit der wenigsten Säure verwandt sind, daß sie aber zugleich einen Theil des Fällungsmittels an sich halten, welches indessen nicht immer statt findet. Endlich unterschied er von den vorigen Niederschlägen diejenigen, die man aus einer metallischen Auflösung vermittelst einer Säure erhält, und zeigte, daß diese Niederschläge Salze mit der wenigst möglichen Säure sind.

Es giebt vielleicht keine Untersuchung, wodurch über eine Menge von Verbindungen, die aus Mangel an Methode unter einander verworren waren, ein helleres Licht verbreitet, und wodurch genauere Verhältnisse zwischen allen Verbindungen, welche die Chemie hervorbringt, bestimmt worden wären; indessen haben mehrere Chemiker Rouelle's Beobachtungen vernachlässigt, besonders wenn sie die Wahlverwandtschaften klassificiren wollten; andere hingegen haben eine zu große Genauigkeit von denselben erwartet.

386. Auf dem Punkte, wo Rouelle stehen geblieben war, hätte sich die Untersuchung darüber anschließen sollen, ob die Verhältnißmengen in den Salzen mit überschüssiger Säure unveränderlich wären (so daß es nur zweierlei Verbindungen geben könnte, die eine mit Ueberschuß von Säure, und die andere mit der wenigsten Säure); ob nicht Verbindungen

*) Mémoires de l'Acad. 1754.

mit mittlern Verhältnißmengen statt finden könnten; und ob diese Verhältnißmengen etwa von Umständen herrührten, die zwar auf die Wechselwirkung zwischen dem Metalloxyd und der Säure Einfluß haben können, indessen doch nur als ein Hinderniß angesehen werden dürfen, das sich unter andern Umständen überwinden läßt. Man muß bemerken, daß Rouelle behutsam genug war, um von den Abscheidungen, die er beobachtete, keine Ursachen anzugeben, die auch damals mit zu vieler Dunkelheit umhüllt waren, welche erst durch fernere Arbeiten zerstreuet werden mußte.

Mehrere Chemiker halten es also für einen Grundsatz, der gar keiner weitern Prüfung bedürfe, daß sich die Verbindungen mit bestimmten Verhältnißmengen bilden, und da, wo man abweichende Verhältnißmengen anerkennt, wie man in mehrern Fällen zu thun genöthigt ist, nimmt man ein bloßes Gemenge von zwei Verbindungen an, deren eine einen bestimmten Ueberschuß, und die andere den möglichst geringen Antheil von Säure enthalte: wenn aber ein großer Ueberfluß von Säure vorhanden ist, so nimmt man an, daß derselbe an der Verbindung gar keinen Theil nehme.

Ich habe diese Meinung in meinen Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft bestritten, und mich bemüht, zu zeigen, daß eine Säure sich mit einem Oxyd in verschiedenen Verhältnißmengen vereinigen kann, die theils durch die Umstände, wovon eine größere oder geringere Wechselwirkung zwischen beiden Körpern herrührt, und theils durch die Eigenschaften der sich bildenden Verbindungen bestimmt werden: ich habe meine Bemerkungen sowohl auf die Verbindungen der Oxyde mit den Säuren, als auf die Oxydation der Me=

talle angewandt: der Zustand dieser beiden Arten von Verbindungen hängt von einerlei Ursachen ab.

387. Wenn man bis zu den Beobachtungen Rouelle's zurückgeht, aus denen die von mir untersuchte Meinung abgeleitet ist: so sieht man, daß eine bei hinlänglich starkem Feuer vorgenommene Destillation des Quecksilbers und der Schwefelsäure als Rückstand eine weiße und trockne Masse liefert, die ein stärkeres Feuer ausgehalten hat, als wobei die freie Säure übergegangen wäre, und die, an einen feuchten Ort gestellt, zerfließt, und, ohne daß eine Abscheidung erfolgt, tropfbar und durchsichtig wird: setzt man hingegen zu der weißen Masse oder zu der daraus erhaltenen Flüssigkeit viel warmes Wasser hinzu; so bildet sich ein gelber Niederschlag, der aus dem Salze mit der wenigsten Säure besteht, und die Flüssigkeit liefert nach dieser Abscheidung beim Verdunsten Krystalle, die ein Salz mit überschüssiger Säure sind.

Hier haben wir schon drei Verbindungen: die eine, die durch das Zerfließen tropfbar geworden ist, und das sämmtliche Quecksilber nebst der sämmtlichen Säure enthält; die zweyte, die sich mit überschüssiger Säure krystallisirt hat, und den Niederschlag, worin sich die wenigste Säure findet; aus dem letzteren scheidet man durch Aussüßen ein neues Salz ab, welches verhältnißmäßig mehrere Säure enthält, so daß der Rückstand immer mehr und mehr einen Ueberschuß von Oxyd enthalten muß; woraus zugleich folgt, daß der Niederschlag bei der ersten Abscheidung desto weniger Säure gebunden behält, je größer die in Wirksamkeit gesetzte Menge des Wassers war, bis endlich das unauflösliche Salz zu dem Punkte ge-

langt ist, wo es der Einwirkung des Wassers durchaus widersteht.

Aber, wird man sagen, die durch das Zerfließen entstandene Flüssigkeit enthält die beiden Salze, und das von Natur unauflösliche wird durch ihre Wechselwirksamkeit auflöslich gemacht: man wird also zugestehen müssen, daß das zuerst abgeschiedene Salz mit der wenigsten Säure noch aus den beiden Salzen zusammengesetzt sey, und daß es erst bei einem unbestimmten Punkte endlich von demjenigen gereinigt wird, worin sich überschüssige Säure befindet.

Man wird also annehmen müssen, daß das auflösliche und unauflösliche Salz dergestalt wechselseitig auf einander einwirken, daß das erstere die Unauflöslichkeit des letztern gänzlich zu überwinden vermag; allein ist nicht eine zu dieser Wirkung hinlängliche Kraft vollkommen derjenigen gleich, wodurch die Verbindungen hervorgebracht werden? Wozu will man einen eingebildeten Unterschied annehmen, um nicht aus der Beobachtung den Schluß zu ziehen, daß die Schwefelsäure ihre Wirksamkeit zwischen dem Oxyd und dem Wasser theile, und daß diese Körper nach dem Verhältnisse ihrer Menge wirksam sind, so daß das Wasser, wenn es vorherrschend wird, einen Antheil der Schwefelsäure abscheidet, in welchem sich nur noch eine gewisse Menge des Oxyds befindet, dessen übriger Theil unauflöslich bleibt, und einen andern Antheil der Säure gebunden hält, und daß endlich diese Vertheilungen nach dem jedesmaligen Zustande der einander entgegen wirkenden Kräfte erfolgen? Man bemerke noch, daß man bei der entgegengesetzten Meinung genöthigt ist, die chemische Wirksamkeit des Wassers zuzugeben, indem man zwischen der von ihm geäu=

ßerten Verwandtschuft und zwischen der Verwandtschaft der beiden Bestandtheile der Verbindung einen Unterschied macht.

Ich sehe zwischen der Einwirkung eines Alkali, welches metallische Niederschläge hervorbringt, und zwischen dieser Einwirkung des Wassers keinen weitern Unterschied, als den, der von der größern Kräftigkeit im Alkali herrührt, wodurch in dem Niederschlage weniger Säure bleibt; die sehr veränderliche Menge des Fällungsmittels abgerechnet, welche nach dem Verhältniß desselben gegen die Säure, oder gegen das Oxyd, in die Zusammensetzung des Niederschlages eingehen kann. Die Alkalien sind unter einander ebenfalls, nach der Stärke ihrer Alkalität, nach ihrer Concentration und nach den übrigen Umständen verschieden, wovon ihre Wirksamkeit begleitet ist.

Eben diese Bemerkungen lassen sich auf die Eigenschaften anwenden, die Rouelle in dem salpetersauren Wismuth und in dem oxydirt-salzsauren Antimon gefunden hat. Ich könnte hier die Thatsachen häufen, aus welchen es erweislich ist, daß man sowohl bei diesen Erzeugnissen der Chemie, als bei den natürlichen Verbindungen eine große Mannigfaltigkeit mittlerer Verhältnißmengen zwischen den Salzen mit überschüssiger Säure und zwischen denen mit überschüssigem Oxyd antrifft; ich begnüge mich hier, auf diejenigen zu verweisen, die in dem als Anmerkung hier beigefügten Aufsatz (Anmerkung XXII.) enthalten, und dem National-Institut von A. B. Berthollet (meinem Sohne) vorgelegt sind; ich will hier nur eine einzige aus der Zerlegung des arsenikfauren Kupfers hinzusetzen: Chenevix, von welchem dieselbe herrührt, beschreibt sechs Arten desselben, worin die Verhältnißmengen von Oxyd und Säure verschieden sind: er hat ausserdem ein künstliches

arseniksaures Kupfer gebildet, worin verhältnißmäßig weniger Säure, als in irgend einer von diesen Arten vorhanden war: ist es nicht wahrscheinlich, daß jede von diesen Arten keine gleichbleibenden Verhältnißmengen habe, und daß auch diejenigen, die zwischen ihnen liegen, Statt finden können?

Indessen haben wir bemerkt, daß bei mehreren Verbindungen, vermöge des Grades von Verdichtung, den ihre Bestandtheile bei gewissen Verhältnißmengen erleiden, dieselben bestimmt ausfallen können, und daß diese Ursache sogar die Verbindung zwischen zweien Bestandtheilen bis auf eine oder zwei bestimmte Verhältnißmengen einschränken kann; wie wir es bei der Oxydation des Quecksilbers gesehen haben (371.).

388. Es verhält sich auf gleiche Weise mit dem Oxydationszustande der Metalle und mit ihren Verhältnißmengen in den Verbindungen mit den Säuren: eine Säure kann sich gewöhnlich mit einem Metall in einem gewissen Spielraum der Oxydation verbinden; aber die Sättigung ist nach den verschiedenen Oxydationsstufen ungleich, wenn die Menge unverändert bleibt, oder die Verhältnißmenge der Säure muß verschieden seyn: die Cohäsion, welche den Verbindungen zukommt, veranlaßt zuweilen eine Trennung in zwei Verbindungen, wovon die eine auflöslich und die andere unauflöslich ist: das Verhältniß zwischen diesen beiden Verbindungen wechselt nach den Umständen, wie wir es in Ansehung des schwefelsauren Quecksilbers gesehen haben; allein es können dabei unveränderliche Verhältnißmengen Statt finden, besonders wenn die Säure eine kräftige Wirksamkeit besitzt, wie es bei der Salzsäure der Fall ist, so daß Verbindungen vorhanden seyn können, die sowohl in Ansehung der Verhältnißmenge

der Säure, als in Ansehung der Oxydationsstufe sich unveränderlich gleich bleiben, und hierin hat diese Art von Verbindung nichts besonderes.

Dieser Fall tritt bei dem salzsauren Quecksilber nicht bloß in Ansehung der Oxydation, sondern selbst in Ansehung der Verhältnißmengen von Säuren ein, womit sich dasselbe abscheiden kann. Mir scheint es, man könne dasselbe, indem man eine Verbindung mit der Salzsäure allein zu Stande bringt — die sich durch ihre Unauflöslichkeit ausscheidet oder krystallisirt — nur in zweierlei Zuständen erhalten, entweder als oxydirt salzsaures Quecksilber, oder als bloß salzsaures (Mercurius dulcis): ich habe, in meinen Untersuchungen über die Verwandtschaft, das Gegentheil angenommen; allein bei späteren Versuchen habe ich niemals (wenn nicht etwa bei einem, wovon ich nachher reden werde), einen merklichen Unterschied in Ansehung der Oxydation und der übrigen Eigenschaften gefunden, nach Verschiedenheit der Bereitungsarten, deren man sich bei dem unauflöslichen salzsauren Quecksilber, vermittelst verschiedener Sublimationen, bedient hat. Selbst dasjenige, welches nach Bayen's Verfahren aus den Quecksilber-Niederschlägen sublimirt war, hat mir von dem gewöhnlichen Mercurius dulcis nicht verschieden gedünkt: allein diese Niederschläge geben, nach den Umständen, bei ihrer Fällung mehr oder weniger Salz-Sublimat, und man erhält fast gar nichts, wenn man ein Uebermaß von Alkali anwendet; so daß der Verhältnißtheil der Säure, der durch das Alkali ausgeschieden, und derjenige, der von dem Oxyd zurückgehalten wird, sehr mannigfaltig seyn kann.

Diese Scheidung in zwei Oxyde, deren jedes einen be-

stimmten Oxydationsgrad hat, so wie die Scheidung in zwei Salze mit bestimmten Verhältnißmengen von Säure und Oxyd, die bei einigen metallischen Verbindungen Statt findet, kann nicht als die allgemeinere Thatsache betrachtet werden: dieses scheint mir aus den folgenden Beobachtungen erweislich, wenn es gleich einige Umstände giebt, wo der Ausspruch darüber schwierig ist, ob nur ein einziger Oxydationsgrad Statt findet, oder ob zwei verschiedene Zustände zu gleicher Zeit vorhanden sind.

389. Die Oxyde treten leicht ihr Oxygen zum Theil, oder auch sogar ganz, an eben dasselbe Metall ab, wenn es nicht die gehörige Menge davon besitzt, um sich in einer Säure aufzulösen; und dadurch kann sich ein Oxyd zum Theil reduciren, damit ein anderer Theil stärker oxydirt werde.

Chenevix legte Kupfer-Oxyd, welches nur 11,25 Hunderttheile Oxygen enthielt, in Phosphorsäure, und sie bewirkte die Auflösung desselben; allein dazu trat ein Theil des Kupfers sein sämtliches Oxygen an das aufgelöste ab, und nahm den metallischen Zustand wieder an.

Proust erzählt, daß sich das Quecksilber, in einer Auflösung von oxydirtsalzsaurem Quecksilber, in salzsaures Quecksilber verändert habe, und Fourcroy hat eine ähnliche Beobachtung über das stark oxydirte schwefelsaure Quecksilber gemacht.

Ein Metall, welches in einer Verbindung in geringem Maaße oxydirt vorhanden ist, erhält durch seine stärkere Verwandtschaft gegen das Oxygen die Eigenschaft, solches einem andern Metall zu entziehen, das ebenfalls aufgelöst und in höherem Grade oxydirt ist: auf diese Weise bemächtigt sich das schwach oxydirte salzsaure Zinn des Oxygens aus dem

schwefelsauren Kupfer, und bringt dasselbe auf einen geringen Oxydationsgrad, wie man aus den schönen Versuchen sieht, die Proust über diesen Gegenstand angestellt hat.

Geht wohl das Zinn, bei dieser Veränderung in seiner Oxydation, durch einen Sprung aus dem geringsten bis zum höchsten Grade derselben über? Wenn man seine Auflösung der Luft ausgesetzt läßt, so zieht es daraus allmählig das Oxygen an, wie Pelletier gezeigt hat. Eben so verhält es sich mit dem salzsauren Kupfer, und überhaupt mit allen solchen Metallen, die eine starke Anlage haben, sich mit dem Oxygen zu vereinigen: wenn sie aufgelöst und in einem wenig oxydirten Zustande sind, so oxydiren sie sich immer mehr, bis sie zu dem höchsten Zustande der Oxydation übergehen, wozu ihre Auflösung gelangen kann: alsdann ereignet es sich gewöhnlich, daß ein Theil unauflöslich wird, und mit Zurückhaltung einer gewissen Menge von Säure sich abscheidet. Ist es nicht höchst wahrscheinlich, daß dann die Oxydation allmählig fortschreitet, und daß eine Ausnahme hievon nur in den seltenen Fällen Statt findet, wo die Verbindung bei ihrem plötzlichen Uebergange in den unauflöslichen Zustand sehr wenig Einwirkung auf das Oxygen behält, wie wir in Ansehung der salzsauren Quecksilber-Salze gesehen haben?

Proust hat gezeigt, daß in einer Auflösung des höchst oxydirten schwefelsauren Eisens, wobei immer ein großer Ueberschuß von Säure vorhanden ist, durch Hinzuthun von metallischem Eisen das schwefelsaure in den Zustand der geringsten Oxydation übergeht. Das Eisen kann also einen Theil Oxygen von dem höchst oxydirten an sich nehmen, um sich mit demselben in einem gleichförmigen Zustande aufzulösen: indessen liefert

liefert dieser Versuch kein ganz einfaches Resultat: während dieser Einwirkung wird Hydrogengas frei, und es bildet sich ein gelber Niederschlag, der von sehr oxydirtem Eisen herrührt, welches einen Theil Säure an sich hält; allein in diesem Niederschlage, dessen Oxyd, wie die Einwirkung der Alkalien beweiset, schon roth ist, befindet sich doch das Eisen auf einer niedrigeren Oxydationsstufe, als in dem wohl geglüheten schwefelsauren Eisen, denn von diesem kann das Wasser alle Säure abscheiden, was es bei dem vorigen nicht vermag.

Ich habe eine Auflösung des am wenigsten oxydirten schwefelsauren Eisens mit einer Auflösung des aufs höchste oxydirten zusammengegossen: die Mischung erhielt sich bei einer winterlichen Temperatur mehrere Tage ungetrübt; allein im Sommer trübte sich eine gleiche Mischung nach ungefähr vier und zwanzig Stunden, und es erfolgte ein gelber Niederschlag: setzt man die Mischung der Hitze aus, so trübt sie sich, sobald sie heiß zu werden beginnt, und es bildet sich ein Bodensatz: es erfolgt also, wenigstens bei einer gewissen Temperatur, eine Vertheilung des Oxygens, und die Säure vermag nicht mehr alles Metall, welches eine mittlere Oxydation angenommen hat, in Auflösung zu halten. Läßt man die Flüssigkeit außer Verbindung mit der Luft verdampfen, nachdem der nur erwähnte Bodensatz erfolgt ist, so krystallisirt sich schwach oxydirtes schwefelsaures Eisen, und weit stärker oxydirtes bleibt aufgelöst; so daß eine neue Vertheilung des Oxygens erfolgt, sobald eine Krystallisation statt finden kann.

Selbst wenn eine Abscheidung erfolgt, kann das krystallisirte Salz ungleichförmig in seiner Zusammensetzung seyn. Bei der Verfertigung des schwefelsauren Eisens, und besonders

wenn man das Eisen unmittelbar in Schwefelsäure aufgelöst hat, sind die ersten Krystalle, die man erhält, fast farbenlos: die folgenden beiden nachherigen Krystallisationen nehmen eine immer stärkere Farbe, bis zum dunkelgrün, an, und endlich hat man eine unkrystallisirbare Flüssigkeit, die sich im Zustande des rothen schwefelsauren Eisens befindet.

Man sieht hieraus, daß während des Verlaufs der Krystallisation eine Vertheilung des Oxygens erfolgt, und daß sogar das schwefelsaure Eisen, welches sich krystallisirt, keine festen Verhältnißmengen von Oxygen enthält, wie die Quecksilber-Salze: es kann mehr oder weniger oxydirt seyn, und geht durch unmerkliche Abstufungen aus einem Zustande in den andern über.

Man bemerkt diese nicht bloß in den Verhältnißmengen der Säure und des Oxyds, sondern auch in dem Oxydations-Grade obwaltende Ungleichheit vorzüglich an den erhaltenen Niederschlägen, wie man aus den in der Anmerkung angeführten Beispielen sieht.

Sogar das Quecksilber scheint zwei feste Zustände der Zusammensetzung nur in dem Augenblicke anzunehmen, wo es sich in zwei Verbindungen trennen kann. Löset man dieses Metall vermittelst der Salpetersäure, durch Hülfe der Wärme auf, so entwickelt sich viel Salpetergas und es bildet sich höchst-oxydirtes salpetersaures Quecksilber: nachdem aber dieses hervorgebracht ist, löset es neues Quecksilber auf, ohne daß sich Salpetergas entbindet, wie schon Bergemann beobachtet hatte. Das zuerst aufgelöste Quecksilber tritt also demjenigen, welches ohne Entbindung von Salpetergas zur Auflösung kommt, einen Theil seines Oxygens ab: nach den vorigen Be-

merkungen ist es zwar nicht wahrscheinlich, daß ein ununterbrochener Uebergang von dem aufs höchste zu dem aufs wenigste oxydirten salpetersauren Quecksilber erfolge: allein die Verbindung muß doch fortschreitend seyn, und die beiden äußersten Verbindungen müssen sich, wenn man Salzsäure dazu thut, nur in dem Augenblicke bilden, wo die Trennung des im Wasser auflöslichen oder unauflöslichen Salzes durch die Einwirkung dieser Säure entschieden wird.

390. Folgende Beobachtung zeigt, mit welcher Leichtigkeit dieser Uebergang des Oxygens erfolgt. Wenn man salpetersaures Quecksilber, von mittlerer Oxydation und ohne Ueberschuß an Säure, mit salzsaurem Natron mischt, so erhält man einen häufigen Niederschlag von wenig oxydirtem, salzsauren Quecksilber: befindet sich aber in der Quecksilber-Auflösung ein Ueberschuß an Säure, so erfolgt nur sehr weniger Niederschlag, und fast das sämmtliche Quecksilber wird zu oxydirt salzsaurem: zu gleicher Zeit entwickelt sich Salpetergas, so daß das Quecksilber das Oxygen, woran es ihm fehlt, um die auflösliche Verbindung zu bilden, nur in dem Augenblick an sich nimmt, wo die Einwirkung der Salzsäure diese Oxydation entscheidet: diese leichte Veränderung des Zustandes muß in Ansehung der Folgerungen, die man aus metallischen Verbindungen zieht, welche man vermittelst eines Körpers, der sie durch Niederschlag scheidet, gebildet hat, große Behutsamkeit einflößen.

Unter den eben angeführten Umständen trägt die Salpetersäure durch ihren Ueberschuß zu der Erzeugung des oxydirt salzsauren Quecksilbers, anstatt des unauflöslichen salzsauren, welches sich sonst gebildet hätte, theils dadurch bei, daß sie Oxygen abtreten kann, und theils dadurch, daß sie eine Ver-

theilung des Oxydes bewirkt, wie man dies deutlich sieht, wenn diese Säure auf das völlig gebildete salzsaure Quecksilber (Mercurius dulcis) einwirkt.

Wenn man nemlich dieses Quecksilber-Salz mit der Salpetersäure behandelt, so löset sie es unter Entwickelung von vielem Salpetergase auf: man erhält durch die Abdampfung Krystalle von oxydirt salzsaurem Quecksilber; der Rückstand besteht aus salpetersaurem Quecksilber, welches durch Abdampfung und Austrocknung rothes Oxyd liefert: ein Theil der Salpetersäure hat also seinen Theil Quecksilber zu sich genommen, während der andere Oxygen abgetreten hat.*)

Vermöge der bisherigen Betrachtungen scheint es mir erwiesen, daß sich die Verbindungen der Oxyde mit den Säuren durch keine Eigenschaft von den Verbindungen der Alkalien unterschieden, außer etwa durch die veränderliche Stärke der Verbindung, die von dem Oxydationsgrade abhängt; daß es ferner in diesen Verbindungen Sättigungspunkte giebt, wo sie sich vermöge der Cohäsionskraft abscheiden, die gerade diesen Verhältnißmengen, im Vergleich gegen die Einwirkung zukömmt, welche die Säure äußern kann, daß aber bei diesem Hindernisse fast immer nur ein Zusatz von größerer oder geringerer Kraft in der Säure erfordert wird, damit sich das abgeschiedene Salz wieder auflöse und in dem tropfbaren Zustande sehr ungleiche Verhältnißmengen annehme, in welchen die Bestandtheile nach ihrer Verwandtschaft und nach ihrer Menge wirksam sind. (I. §. 210. S. 386.)

Da die Oxyde an Verwandschaft gegen die Säuren im

---

*) Mémoires de l'Académie, 1780.

Allgemeinen den alkalischen Grundlagen weit nachstehen, so kann das Wasser bei ihnen leichter durch seine Einwirkung auf die Säure Abscheidungen bewirken: alsdann erfolgt eine Trennung in eine tropfbare und in eine unauflösliche Verbindung, die Verhältnißmengen in beiden hängen von den Kräften ab, die einander entgegen gesetzt sind.

Die Alkalien bringen eine ähnliche Trennung aber kräftiger hervor: die Niederschläge enthalten daher gewöhnlich einen Antheil gebundener Säure, der aber, nach der Stärke des Alkali und nach der Verwandschaft gegen die Säure, ungleich ist.

391. In Ansehung der Oxydation zeigen sich diese metallischen Auflösungen wenig verschieden von den übrigen Mitteln, wodurch man dieselbe bewirken kann, und die in dem vorigen Kapitel untersucht sind. Im Allgemeinen scheinen sich die Metalle, von einem gewissen Punkte der Oxydation an bis zu demjenigen aufzulösen, wo dieselbe nicht weiter möglich ist: allein es giebt einige Metalle, die gewöhnlich bei ihrer Auflösung von einer äußersten Grenze der Oxydation zur andern übergehen, wie wir es in Ansehung der bloßen Oxydation bemerkt haben: unter manchen Umständen ist es aber schwer zu bestimmen, ob ein Oxyd einen gleichförmigen Oxydations-Zustand annehme, oder ob sich das Oxygen unter den verschiedenen Theilen ungleich vertheile.

Wenn ein Metall gegen das Oxygen eine starke Verwandtschaft besitzt, so zeigt sich dieselbe auch noch wirksam, wenn es in Auflösung, oder selbst noch dann, wenn die Verbindung krystallisirt ist; so daß der Zustand des Oxydes, und dadurch der Zustand der Verbindung, eine Aendernng erleiden, die sich erst bei der höchsten Oxydation endigt. Diejenigen

Metalle hingegen, deren Verwandtschaft gegen das Oxygen nur schwach ist, bilden auch Auflösungen und Salze, die ihren Zustand an der Luft nicht ändern; dergleichen sind die Auflösungen und Salze des Quecksilbers, Silbers und Goldes.

Die Säuren scheinen im Allgemeinen eine weit stärkere Wirksamkeit gegen die wenig, als gegen die stark oxydirten Metalle zu äußern, wenn diese Metalle fähig sind, leicht zu verschiedenen Graden der Oxydation überzugehen: das Eisen z. B. muß einen größern oder geringern Ueberschuß von Säure haben wenn es sehr oxydirt ist, damit das Oxyd aufgelöst gehalten werden könne: wenn man daher eine Auflösung von schwefelsaurem Eisen an der Luft stehen läßt, so fährt das Metall fort, sich zu oxydiren, ungeachtet der Wirksamkeit der Säure, die es in dem Zustande, worin sie am stärksten darauf einwirkt, zu erhalten sucht: da aber die Macht der Säure in eben diesem Verhältnisse abnimmt, so schlägt sich ein Theil des Oxyds nieder und bildet eine höchst oxydirte Verbindung mit dem kleinst möglichen Antheil Säure; das in der Auflösung gebliebene, wird durch die überschüssige Menge von Säure darin aufgelöst erhalten, so daß sich die Verbindung immer weiter von dem neutralen Zustande entfernt: endlich wird die Einwirkung des Oxygens auf das Metall durch die Einwirkung der Säure aufgewogen, so daß die Flüssigkeit zu einem Zustande von Gleichgewicht gelangt.

Die Oxyde werden hierdurch desto unauflöslicher, je weitere Fortschritte ihre Oxydation macht: daher kommt es, daß sie sich der Auflösung entziehen, wenn sie zu einem hohen Grade der Oxydation gelangen können, und weil die Salpetersäure ihnen diese starke Oxydation leicht verschaffen kann, so bleiben

einige Metalle in ihr nicht aufgelöst, wofern man nicht ihre Wirksamkeit um vieles schwächt.

392. Die Salzsäure, die eine stärkere Wirksamkeit äußert, als die übrigen Säuren, hält aus diesem Grunde die in hohem Grade oxydirten Metalle stärker an sich, als jene, und löset die Oxyde noch auf, wann jene es nicht mehr vermögen. Diese Auflösung wird noch durch einen andern Umstand befördert: da sie die Eigenschaft besitzt, sich selbst noch mit Oxygen zu verbinden, so theilt sich ihre Wirksamkeit, wenn sie mit einem zu stark oxydirten Metalle zusammenkommt: ein Theil nimmt den Ueberschuß von Oxygen an sich, und bildet damit oxydirte Salzsäure, ein anderer bewirkt die Auflösung des zu einer geringern Oxydation herabgebrachten Metalls. Auf dieser doppelten Wirksamkeit beruht die Bildung der oxydirten Salzsäure vermittelst des Mangan-Oxyds: gießt man aber oxydirte Salzsäure zu der Auflösung des salzsauren Mangans: so nimmt das Oxyd wieder das Oxygen an sich und schlägt sich nieder, so daß die Abscheidung sich nur vermöge der Hitze bewirken läßt.

Die oxydirte Salzsäure tritt gewöhnlich ihr Oxygen auf diese Weise an die Metalle ab, so daß die Oxyde hernach auf die Salzsäure nur vermittelst einer abgeleiteten Verwandtschaft einwirken, und daß das Alkali, welches sie abscheidet, bloße einfache Salzsäure an sich hält (319.): indessen kann sie eine überoxydirte Verbindung hervorbringen, wenn man ihr ein sehr stark oxydirtes Metall darbietet. Chenevix hat uns seit kurzem diese Verbindungen kennen gelehrt, die er hauptsächlich mit dem Oxyde des Quecksilbers und des Silbers gebildet hat, bei der Bildung dieser Salze, die, wie er bemerkt, den Namen der überoxydirten oder hyper-oxydirten verdienen,

scheint sich die oxydirte Salzsäure in zwei Theile zu theilen, wovon der eine in den Zustand der Salzsäure zurückgebracht wird, während sich der andere mit Oxygen überladet, wie sie es mit den alkalischen Grundlagen thut *).

Die schweflichte Säure wirkt ungleich auf die Metalle: einige zersetzen einen Theil von ihr, um sich in dem andern aufzulösen; dazu gehören das Eisen und das Zinn: ein Antheil des Schwefels verbindet sich mit einer gewissen Menge Metall, aber ein anderer Theil bleibt in der Auflösung, und bildet ein geschwefeltes schweflichtsaures Salz. Die Oxyde wirken unter diesen Umständen auf verschiedene Art: das Mangan-Oxyd z. B. tritt den übrigen Theil seines Oxygens ab, und wird mit der Säure zu einem schwefelsauren Mangan: einige können sogar ihr sämmtliches Oxygen abtreten, und in den metallischen Zustand übergehen; dieß geschieht bei dem Golde, wenn man dessen Auflösung mit dem schweflichtsauren Natron mischt **). Man könnte auf diesem Wege eine große Mannichfaltigkeit von Resultaten, nach den Metallen, nach ihrer Verwandschaft gegen das Oxygen, nach dem Zustande ihrer Oxydation, und nach den Umständen erhalten, durch welche die Wechselwirksamkeit zwischen dem Metall und zwischen dem theils an das Metall und theils an den Schwefel gebundenen Oxygen abgeändert werden kann.

---

*) Philos. Transactions, 1802. — Journal de Physique, Tom. LV.

**) Annales de Chimie, Tom. II., Fourcroy et Vauquelin. — Journal de l'Ecole polytechnique, Cahier VI. — Annales de Chimie, Tom. XXIV.

393. Ich hatte gemuthmaßt, (Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft) die Verwandtschaft der Salzsäure erleide durch die Fortschritte der Oxydation keine Verringerung ihrer Wirksamkeit, allein es scheint mir jetzt, als wenn die Abweichung, die man in dieser Hinsicht bei ihr bemerkt, bloß von der stärkern Verwandtschaft herrühre, welche die Salzsäure im Vergleich mit der Schwefelsäure und der Salpetersäure äußert: ich stütze mich hierbei auf folgende Versuche.

Proust hat beobachtet, daß sich das in eine Auflösung von oxydirt-salzsaurem Quecksilber gebrachte Quecksilber in salzsaures Quecksilber (Mercurius dulcis) verändert; er bemerkt ferner, daß dies Metall Mercurius dulcis bildet, wenn man es in die Auflösung des stark oxydirten salzsauren Eisens bringt, da es hingegen in der grünen salzsauren unverändert bleibt. Boullai hat eine Auflösung von oxydirt salzsaurem Quecksilber dem Lichte ausgesetzt; es entband sich Oxygengas, eine gewisse Menge von süßem salzsauren Salze schlug sich nieder, und die Flüssigkeit röthete die Lackmus-Tinktur *), so daß schon die Einwirkung des Lichts hinreichend ist, das oxydirt salzsaure Quecksilber zu zersetzen; allein es wirkt nicht weiter darauf, nachdem das Metall in den Zustand des süßen Quecksilbers gebracht ist. Man muß bemerken, daß das Licht bei diesem Versuche Oxygengas und Salzsäure entbunden hat, anstatt daß es bei dem salzsauren Silber bloß Salzsäure entwickelt (I. §. 121. S. 206.).

Gay-Lussac hat in einer Retorte ätzendes salzsaures Quecksilber-Salz mit rothem Quecksilber-Oxyd gemischt: an-

*) Annales de Chimie, Tom. XLIV.

fangs sublimirte sich das erstere ohne erlittene Veränderung; nachher reducirte sich das Oxyd bei verstärkter Hitze, und bildete bei seiner Verflüchtigung süßes Quecksilber. Da er bei einem gemäßigten Feuer den Niederschlag des ätzenden salzsauren Quecksilber-Salzes destillirte, so stieg es anfangs unverändert in die Höhe, allein bei Verstärkung der Hitze reducirte sich das Oxyd, und das Sublimat änderte sich in süßes Quecksilber um.

Adet hat gezeigt, daß das oxydirt salzsaure Zinn neues Metall ohne Entwickelung von Hydrogengas auflösen könne, und daß es dadurch eine dem süßen Quecksilber ähnliche Verbindung bilde: die Salzsäure muß also ebenfalls ein stärkeres Bestreben besitzen, sich mit dem wenig oxydirten, als sich mit dem stark oxydirten Zinn zu vereinigen; sie muß durch jenes eine stärkere Sättigung ihrer Eigenschaften erleiden, und stärker daran gebunden seyn *).

Eben dieser Chemiker hat eine Beobachtung gemacht, die bemerkt zu werden verdient. Das rauchende salzsaure Zinn nimmt den festen Zustand an, wenn es sich mit dem Wasser in dem Verhältnisse von 22 zu 7 verbindet: diese Erscheinung ist von einer Entbindung der Wärme begleitet: das Wasser äußert hier also eine kräftige Einwirkung, und vermehrt dadurch die wechselseitige Verwandtschaft zwischen den Theilen der Verbindung: es ist hier die Grundursache von der Festigkeit, die sie erlangen; da es hingegen unter den meisten übrigen Umständen entweder eine Auflösung, oder die Trennung einer tropfbaren und einer festen Verbindung bewirkt.

---

*) Annales de Chimie, Tom. I.

394. Die Verschiedenheiten in den metallischen Niederschlägen rühren von der größern oder geringern Menge der Säuren her, die sie vielleicht immer, wofern man nicht einen Ueberschuß von Alkali anwendet, an sich gebunden halten, und die sich, sowohl nach ihrem Oxydationsgrade, wodurch ihre Verwandtschaft gegen die Säure ungleich wird, als nach der Concentration des angewandten Alkali, ferner nach der Art des Alkali, und endlich nach allen den verschiedenen Umständen richtet, wodurch der Zustand der in Wirksamkeit befindlichen Kräfte abgeändert werden kann. Sie halten zuweilen einen Antheil Alkali gebunden: der Niederschlag des durch den Kalk gefällten oxydirt salzsauren Quecksilbers enthält, nach Proust, 0,01 seines Gewichts an Kalk; in dem durch Kali und Natron bewirkten habe ich von diesen keine Spur gefunden: allein das Ammonium geht in beträchtlicher Menge in den von ihm bewirkten Niederschlag ein, wie Bayen beobachtet hat, und dieser Niederschlag enthält Säure genug, um sich bei der Sublimation großentheils als süßes Quecksilber zu reduciren. Wenn man durch Mischung des oxydirt salzsauren Quecksilbers mit dem salzsauren Ammonium, das sonst unter dem Namen Alembroth bekannte Salz verfertigt, so bringen Kali und Natron darin einen weißen Niederschlag hervor, der sich gänzlich als süßes Quecksilber sublimirt. Das Kali und Natron wirken also bei diesem Vorgange eben so, wie bei ihrer Fällung des durch eine Säure aufgelöseten phosphorsauren Kalks (I. §. 66. S. 103.). Man muß diese weißen Niederschläge in Ansehung der Oxydation nicht zu den übrigen unauflöslichen salzsauren Verbindungen rechnen: sie lassen sich in der Salpetersäure ohne irgend eine Entbindung von Salpeter-

gas auflösen, so daß das Quecksilber darin höchst oxydirt ist: bei der Sublimation gehen sie in den Zustand des süßen Quecksilbers über; allein diese Veränderung erfolgt durch die Zersetzung des Ammoniums, und es entwickelt sich dabei Stickgas: beim Anfange des Vorgangs sublimirt sich ein wenig salzsaures Ammonium.

Das bei diesem Vorgange erhaltene süße Quecksilber ist gelblich, besonders dasjenige, was am wenigsten in die Höhe gestiegen ist; und es wird schwer von der Salpetersäure angegriffen, welche dabei eine große Menge Salpetergas liefert: dies scheint mir Anzeigen von einem geringern Antheil Oxygen, und vielleicht von Säure, zu geben, als in dem gewöhnlichsten süßen Quecksilber vorhanden ist (388.).

Die Alkalien können, wofern sie selbst die Oxyde nur nicht auflösen, ihnen die Säure entziehen, welche sie gebunden hielten, und alsdann zerstören sie die Farbe, welche in dem Niederschlage von der Säure herrührte, und wodurch die ihnen sonst eigenthümliche dergestalt abgeändert werden kann, daß der Niederschlag, den das oxydirt salzsaure Quecksilber vermittelst des Ammoniums liefert, weiß wird, obgleich das darin enthaltene Oxyd roth ist: das Sublimat, welches man aus diesem Niederschlage erhält, ist ebenfalls weiß, obgleich sein Oxyd in den Zustand des schwarzen Oxydes übergegangen ist.

Das Oxygen wird vermittelst der Auflösung eines wenig oxydirten Metalls, einer andern die sich auf einer höhern Oxydationsstufe befindet, entzogen, wie besonders die Auflösung des Zinns bei ihrer Mischung mit der Auflösung des Kupfers und des Quecksilbers zeigt (382.): auch theilt sich ein Metall mit einer metallischen Auflösung in das Oxygen und die Säure;

zuweilen aber ereignet es sich, daß ein Metall durch ein anderes metallisch niedergeschlagen wird, so daß alsdann keine Vertheilung, weder der Säure noch des Oxygens, erfolgt, sondern beide gänzlich das eine Metall verlassen, um sich mit dem andern zu verbinden.

395. Seitdem die Chemie ihre Erklärungen über die bestimmte Wirksamkeit der Körper aufgestellt hat, hat man diese letzten Fällungen der ungleichen Verwandtschaft der Metalle gegen das Oxygen zugeschrieben: wäre aber diese Ursache, die ohne Zweifel großen Antheil an der Erscheinung hat, allein hierbei wirksam, so würde ein Metall nur einen mehr oder weniger beträchtlichen Theil des Oxygens an sich nehmen, womit sich ein anderes in Vereinigung befindet, und dieses würde, in einer gewissen niedrigen Oxydationsstufe sich abscheiden: noch mehr! die Erscheinung würde sich genau nach der Verschiedenheit der Verwandtschaften richten, welches doch nicht Statt findet: das Kupfer z. B. schlägt die Auflösungen des Quecksilbers bei der bloßen Berührung nieder, das Eisen hingegen thut es nur langsam, und fället die Auflösung des oxydirt salzsauren Quecksilbers fast gänzlich als süßes Quecksilber, und doch besitzt das Eisen eine weit stärkere Verwandtschaft zum Oxygen, als das Kupfer: man muß also bei dieser Erscheinung noch eine andere und sogar eine entscheidende Ursache als mitwirkend annehmen.

Vauquelin hat bemerkt, daß man, bei der Erklärung dieser Fällungen, auf die Verwandtschaft der Säure gegen das eine und gegen das andere Oxyd Rücksicht nehmen müsse *);

---

*) Annales de Chimie, Tom. XXVIII.

allein diese Ursache könnte, eben so wie die vorige, nur eine ungleiche Vertheilung veranlassen.

Ich habe in meinen Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft angemerkt, daß die wechselseitige Verwandtschaft, vermöge deren zwei Metalle sich untereinander zu verbinden streben, oder selbst die wechselseitige Verwandtschaft zwischen den Massentheilchen eben desselben Metalls — da sie ebenfalls zu den bei der Erscheinung vorhandenen Kräften gehören — auch bei der hierüber zu gebenden Erklärung eben so wenig aus den Augen zu lassen sind, als unter andern Umständen, wo in ihnen, wie ich gezeigt habe, häufig die entscheidende Ursache der erfolgenden Trennungen liegt.

In der That muß man, wenn diese Kraft zwischen zwei Metallen wirksam ist, die Verbindung wiederfinden, die dadurch hervor gebracht werden muß, und wenn man diese Verbindung wiederfindet, so muß man die Wirkung der Kraft anerkennen, wodurch sie entstanden ist.

Nun aber setzt sich das Quecksilber, wenn man es durch ein Kupferblech niederschlägt, nicht in irgend einer Entfernung vom Kupfer ab, sondern man findet es unmittelbar mit demselben verbunden. Wenn man Kalk in eine Auflösung thäte, und man fände ihn in schwefelsauren Kalk verändert, würde man nicht sagen, daß seine Verwandtschaft die entstandene Verbindung veranlaßt hätte?

Wenn man das Silber durch Kupfer niederschlägt, so findet man in dem Niederschlage, selbst wenn er nicht am Kupfer hängt, kein reines Silber; sondern das niedergeschlagene Silber enthält einen gewissen Antheil Kupfer, den es aus der

Auflösung durch wechselseitige Reduction hat abscheiden müssen. Eben so verhält es sich mit dem Golde: der Niederschlag, den das Kupfer in seiner Auflösung bewirkt, hat eine stark röthliche Farbe, welches nur dem Kupfer, welches er beigemischt enthält, zugeschrieben werden kann: auch das essigsaure Kupfer bringt darin einen Niederschlag von hoher Farbe hervor, welcher zugleich, nach Wasserbergs Zeugniß, ein wenig Kupfer enthält. Wenn man Kupfer mit salzsaurem Silber reibt, so versilbert es sich, oder das Silber tritt mit ihm, vermöge ihrer gegenseitigen Verwandtschaft, zu einem Körper zusammen: auch die Verfahrungsarten beim Vergolden und Versilbern bestehen darin, daß man auf diese Weise das in einem Amalgam, oder in einer Auflösung enthaltene Gold oder Silber durch die Verwandtschaft eines andern Metalls abscheidet, welches sie an seiner Oberfläche mit sich verbindet und fest hält. Vauquelin fand, da er salpetersauren Zink durch Blei niedergeschlagen hatte, daß 50 Theile des ersten Metalls einen Niederschlag von 138 Theilen bildeten, der aus beiden Metallen zusammen gesetzt war *).

Es scheint mir daher, daß bei diesen Niederschlägen die Verwandtschaft des einen Metalls gegen das andere die Desoxydation desselben veranlasse, daß während der Verbindung des einen Theils von dem niederschlagenden Metall mit demjenigen, welches sich niederschlägt, ein anderer durch seine Verwandtschaft auf das Oxygen und auf die Säure einwirke, daß aber diese letzte Wirkung, ohne die unterstützende Wechselwirksamkeit zwischen beiden Metallen, gewöhnlich auf eine

*) Annales de Chimie, Tom. XXVIII.

mehr oder weniger ungleiche Vertheilung, theils des Oxygens, theils der Säure beschränkt seyn würde.

Bei dem von Vauquelin eben entlehnten Beispiel hat das Blei den Zink niederzuschlagen vermocht; indessen besitzt dieser eine weit stärkere Verwandtschaft gegen das Oxygen. Alles was man über die Ungleichheit in der Verwandtschaft der Oxyde gegen die Säure sagen kann, bleibt so lange unbestimmt, bis man ihr Sättigungsvermögen untereinander verglichen hat, und dieses ändert sich gleichfalls nach den Graden der Oxydation.

Was ich jetzt über die Verwandtschaft zweier Metalle gesagt habe, muß sich auch auf die wechselseitige Verwandtschaft zwischen den Massentheilchen eines und eben desselben Metalles anwenden lassen. So wird das Kupfer, nachdem es sich an die Oberfläche des Eisens angelegt hat, zu einem fortwährenden Niederschlage durch die Wirksamkeit der gebildeten Kupferschicht bestimmt, wie aufgelöstes Salz zu seinem Ansatz an einen Krystall veranlaßt wird: allein dieser letzte Erfolg ist sehr eingeschränkt, weil die Wirksamkeit des Wassers in dem Maaße, wie das Salz sich absetzt, an Kraft gewinnt, wenn nicht die Verdampfung das überflüssig gewordene Wasser fortschafft; bey dem Niederschlage eines Metalls hingegen löset sich, während seiner Abscheidung, etwas von dem niederschlagenden Metall auf, so daß sich die für den Niederschag günstigen Umstände nicht verändern.

396. Die Oxyde haben uns, in ihrer bisher untersuchten Wirksamkeit gegen die Säuren, ähnliche Eigenschaften wie die Alkalien gezeigt, außer daß ihr Bestreben zur Verbindung nach den Oxydationsgraden ungleich ist; allein sie besitzen eine an-

dere Eigenthümlichkeit, wodurch sie sich auszeichnen, daß sie nemlich sich auch mit den Alkalien verbinden, und mit ihnen zuweilen sogar innigere Verbindungen, als mit den Säuren bilden können; so daß sie die Rolle der Alkalien und zugleich der Säuren zu übernehmen im Stande sind *). Hierin zeigen sie Aehnlichkeit mit der Alaunerde und Kieselerde (349, 352), und weichen dadurch von den Alkalien ab, die wenig Einwirkung gegen einander zeigen. Man muß die Verschiedenheiten erforschen, welche sie in dieser Rücksicht darbieten, und deren Ursachen, soweit es der über diesen Gegenstand noch sehr eingeschränkte Zustand unserer Kenntnisse erlaubt, auszumitteln trachten.

Einige Oxyde lösen sich in einem Alkali und nicht in einem andern auf: im Allgemeinen werden die Oxyde vom Ammonium leichter und in größerer Menge aufgelöst, als von den übrigen Alkalien: es löset z. B. das Kupferoxyd auf, und liefert damit Krystalle, die Sage beschrieben hat; das Kali aber löset, nach Vauquelin's Beobachtung, dieses Oxyd nich auf, oder nimmt wenigstens nur eine sehr geringe Menge davon in sich: das Ammonium löset mit Leichtigkeit die Oxyde des Zinks, Kobalts, Nickels und Chromiums auf.

Indessen giebt es Oxyde, die von den feuerbeständigen Alkalien und nicht vom Ammonium aufgelöst werden können; dahin gehört das Mangan-Oxyd: allein es ist natürlich, diese Abweichung seiner Cohäsionskraft beizumessen, die durch die Einwirkung der Hitze geschwächt werden muß, damit die Verbindung mit einem Alkali zu Stande kommen könne, und

*) Mémoires de l'Académie, 1788.

dadurch wird dann das Ammonium verflüchtigt; denn sonst zeigt es, wo dieser Grund nicht eintritt, eben dieselbe Ueberlegenheit über die andern Alkalien, wie bei seiner Einwirkung auf die Säuren. Die Zerlegung des Ammoniums und die Desoxydation des Metalls, wodurch seine Einwirkung auf das Alkali geschwächt wird, können, wie man sehen wird, ebenfalls bei dieser Erscheinung eintreten. Man kann von dieser Eigenschaft Gebrauch machen, um zwischen den verschiedenen Alkalien und den Oxyden, die sich leicht darin auflösen, eine große Anzahl noch unbekannter Verbindungen hervorzubringen: so kann das Blei-Oxyd, welches sich im Ammonium und in dem feuerbeständigen Alkali auflöset, mit dem Kalk eine Verbindung eingehen, und würde wahrscheinlich mit dem Strontian und dem Baryt ein Gleiches thun; allein diese letzten Verbindungen müssen im Allgemeinen unauflöslich seyn, weil ihre beiderseitigen Bestandtheile eine große Neigung zur Vestigkeit besitzen.

Die verschiedene Einwirkung der Alkalien auf die Oxyde muß sorgfältig beobachtet werden, weil sie bei den Zerlegungen zur Abscheidung der mancherlei Oxyde sehr vortheilhaft ist: so hat Vauquelin bei der Zerlegung des Messings von der Eigenschaft des Kali, das Zink-Oxyd, nicht aber das Kupfer-Oxyd auflösen zu können, einen glücklichen Gebrauch gemacht.

397. Einige Oxyde, und besonders das Oxyd des Goldes, besitzen eine solche Wirksamkeit gegen das Ammonium, daß jenes, wenn es durch das Ammonium aus seiner Auflösung niedergeschlagen wird, einen bestimmten Antheil davon an sich nimmt: die dadurch entstandene Verbindung widersteht sogar der Einwirkung der Salpetersäure und der bis zu einem gewis-

sen Grade durch Wasser verdünnten Schwefelsäure: wenn die Salzsäure sie aufzulösen vermag, so darf man nur einen neuen Niederschlag vermittelst des feuerbeständigen Alkali bilden, und dieser Niederschlag ist wieder die Verbindung des Oxydes mit dem Ammonium: noch mehr, das Gold-Oxyd vermag sogar, den neutralen Ammonium-Salzen einen Antheil Ammonium zu entziehen und dadurch zu Knallgold zu werden *).

Wenn sich ein Oxyd mit dem Ammonium verbunden hat, so kann dieses durch die Verbindung seines Hydrogens mit dem Oxygen des Oxyds zersetzt werden; daher die Erscheinung des Knalls, wenn das Oxygen eine große Verhältnißmenge von Wärmestoff gebunden hält: das Ammonium-Kupfer im tropfbaren Zustande, zersetzt sich durch bloße Wärme, die man der Flüssigkeit mittheilt. Nicht bloß, wenn sich das Ammonium mit einem Oxyd hat verbinden können, kann es durch die Einwirkung dieses Oxydes zersetzt werden, sondern dies wiederfährt ihm zuweilen ohne das es eine Verbindung mit dem Oxyde eingegangen ist, so daß sich dieses, vermöge dieser gegenseitigen Einwirkung, auf einen weit geringeren Grad der Oxydation herabgebracht findet, man mag eine metallische Auflösung durch das Ammonium niederschlagen, oder dieses Alkali auf das sehr oxydirte Metall einwirken lassen, wie es Fourcroy in sehr merkwürdigen Versuchen über die Auflösung des Eisens, des Mangans und einiger anderer Metalle, und auch über die stark oxydirten Metalle, gezeigt hat **). Hierin liegt ein Grund, warum das Ammonium, ungeachtet seiner kräftigen Alkalität

*) De calce auri fulmin. §. VIII. XII.

**) Mémoires de l'Académie, 1788.

einige Oxyde nicht auflöset. Ich habe schon bemerkt, daß die Oxyde desto leichter sich mit den Alkalien verbinden, in je höherem Grade sie oxydirt sind: wenn nun die Einwirkung des Ammoniums anfangs das Metall desoxydirt, so schwächt sie dadurch verhältnißmäßig seine Anlage, mit ihm in Verbindung zu treten und macht sie dadurch unzulänglich, die Cohäsionskraft zu überwinden.

Aber die kräftige Alkalität des Ammoniums, im Vergleich gegen die übrigen Alkalien, zeigt sich in seiner größeren Anlage, dreifache Salze zu bilden: und vorzüglich entstehen dieselben mit der Salzsäure, weil diese, nächst der so wenig untersuchten Flußspatsäure, die stärkste Acidität besitzt.

Der Talk muß, nächst dem Ammonium, am meisten zur Bildung von dreifachen Salzen geneigt seyn, weil er an alkalischem Vermögen jenem zunächst steht. (I. §. 87. 88 a. S. 139.)

Wenn man zu einer neutralen Silberauflösung Ammonium hinzugießt, so erhält man einen geringen Niederschlag; allein es erfolgt gar keiner, wenn ein kleiner Ueberschuß von Säure vorhanden ist: dieß kommt daher, weil das Silberoxyd mit dem Ammonium und mit der Salpetersäure ein dreifaches Salz giebt, das man krystallisiren lassen kann, und das von Marggraf und von Bergeman beobachtet ist; indessen läßt dieses dreifache Salz einen Theil des Silberoxydes fahren, wenn nicht ein Ueberschuß von Säure zur Sättigung beider Grundlagen vorhanden ist, so wie Higgins längst gezeigt hat, daß es das Ammonium bei den Verbindungen des Talks eben so macht (345.).

Unter den Oxyden zeigt keines eine größere Neigung zur Bildung dreifacher Salze, als das Platinoxyd, so das es, un-

geachtet des großen Ueberschusses an Säure in seiner Auflösung, nach Bergemans Beobachtung, den neutralen Kali- und Ammonium-Salzen einen Theil ihrer Grundlagen entzieht, und damit ein dreifaches, wenig auflösliches Salz bildet, wenn die Flüssigkeit nicht in sehr großer Menge vorhanden ist; indessen bleibt ein Theil des Oxydes in der Auflösung zurück, wie groß auch immer die Menge des hinzugethanen Alkali seyn mag, und das Natron, welches nicht die Eigenschaft besitzt, mit ihm ein schwer auflösliches Salz zu bilden, bringt nur einen Niederschlag hervor, wenn es in großer Verhältnißmenge vorhanden ist.

398. Diese Anlage zur Bildung dreifacher Salze, ist eine neue Aehnlichkeit mit der Alaunerde und selbst mit der Kieselerde, die sich von den neutralen Salzen niemals gänzlich trennt, außer wenn man ihre Cohäsionskraft durch das Austrocknen verstärkt hat: sie beruhet bei diesen verschiedenen Körpern auf ihrer gemeinschaftlichen Anlage, sich theils mit den Säuren, theils mit den Alkalien zu vereinigen.

Die Oxyde äußern zuweilen eine hinlänglich starke Wirksamkeit gegen einander, um dadurch eine Verbindung hervorzubringen, die sich von den Säuren abscheidet: das Gold und das Zinn zeigen uns ein Beispiel von dieser bis jetzt wenig beobachteten Eigenschaft. Erxleben hat gezeigt, daß der niedergeschlagene Purpur des Cassius eine Verbindung der beiden Oxyde ist, die ihre Säure fahren lassen: seine Beobachtungen beweisen, daß nur ein mäßiger Grad von Oxydation vorhanden seyn darf, wenn die Erscheinung statt finden soll, und daß durch das Kochen der Auflösungen die Oxydation zu weit vor-

rückt, um dieselbe zuzulassen*). Unter andern Umständen befördert diese gegenseitige Wirksamkeit der Oxyde ihre Auflösung vermittelst der Säuren: so hat Tillet das Platin in der Salpetersäure aufzulösen vermocht, indem er es vorher mit Gold und mit Silber legirte, welches durch seine Einwirkung, die Auflösung des ersten Metalls möglich machte **).

399. Die große Anzahl von Verbindungen, welche die Oxyde eingehen können, und die Abänderungen derselben nach dem jedesmaligen Oxydations-Grade, machen den Beistand der methodischen Nomenclatur nothwendig, damit die Sprache sie deutlich und bestimmt darstellen könne.

Wir haben eben gesehen, daß die Oxyde die Eigenschaft besitzen, mit den Alkalien Verbindungen einzugehen: man hat geglaubt, die Oxyde alsdann als Säuren ansehen zu können, weil sie hier in die Stelle derselben treten. Chenevix hat diese bequeme Benennungen in seinen vortrefflichen Bemerkungen über die Nomenclatur verworfen, weil man durch die gemeinschaftliche Endung veranlaßt werden könne, das Oxyd mit einer Säure zu verwechseln; allein die Nomenclatur kann nur von denen richtig angewandt werden, die eine bestimmte Vorstellung von den Gegenständen besitzen: wenn man von bleisaurem Kali oder Kalk (plombate de potasse ou de chaux) und von silbersaurem Ammonium (argentate d'ammoniaque) spricht; so muß man sich daran erinnern, daß die Oxyde bei dieser Gelegenheit, eine ähnliche Beschaffenheit wie die Säuren besitzen, daß man sie aber außer diesen Um-

*) Wasserberg. Institut.

**) Mémoires de l'Académie, 1779.

ständen mit den Säuren nicht verwechseln darf: indessen erkennt man vermittelst dieser Benennungen doch ohne Verwirrung die in Wirksamkeit gesetzten Körper, die Verbindungen, worin sie sich befanden, und diejenigen, die daraus erfolgen.

Diese Bemerkung muß man auf viele Fälle anwenden, wo man von dem eigentlichen Sinn der bei der Nomenclatur üblichen Endungen abweichen kann, um ohne Verwirrung und mit Bestimmtheit die neben einander vorhandenen oder verbundenen Bestandtheile anzugeben; doch muß man nur mit Behutsamkeit von dieser Freiheit Gebrauch machen.

Man könnte die Zweideutigkeit — die aus dem Worte „Oxygen" bei der Benennung des oxygenirt salzsauren Quecksilbers und ähnlicher Verbindungen entspringt, und welche anzudeuten scheint, daß diese Verbindungen von der oxydirten Salzsäure herrühren, da doch das Oxygen in der That an das Oxyd gebunden ist — dadurch verhüten, wenn man sie, wie Boullai vorgeschlagen hat, mit dem Worte „überoxydirt" bezeichnete.

Viertes Kapitel.

Von der Verbindung zwischen den Metallen und dem Schwefel, dem Phosphor und der Kohle.

---

400. Der Schwefel und der Phosphor, die in mehreren Eigenschaften den Metallen ähnlich sind, und bei denen die Verwandtschaft gegen das Oxygen ebenfalls den vorherrschenden Charakter ausmacht, verbinden sich mit denselben, und

bilden Zusammensetzungen, die man mit den Legirungen vergleichen kann.

Die metallischen Schwefelverbindungen sind brüchig und zerreiblich, auch fast alle schmelzbarer, als die Metalle, woraus sie zusammengesetzt sind, vorzüglich wenn diese an und für sich eine geringe Schmelzbarkeit besitzen; so daß man in dieser Art von Verbindung eben so, wie in den übrigen, das Resultat von den Eigenschaften ihrer Bestandtheile wieder findet.

Nur der Zink und das Gold gehen (unmittelbar) diese Verbindung nicht ein; allein wir werden sehen, daß diese Abweichung nur von besondern Umständen herrührt.

Die Metalle können sich in sehr ungleichen Verhältnißmengen mit dem Schwefel verbinden, und nach diesen besitzen die auf solche Art entstandenen Verbindungen verschiedene Eigenschaften. Auch hier befinde ich mich wieder in Widerspruch mit der Meinung Proust's, welcher behauptet, daß der Schwefel gegen das Eisen durch das unwandelbare Gesetz der Verhältnißmengen von 60 zu 100 bestimmt sey: allein er gesteht zu, daß die Kiese noch einen veränderlichen Ueberschuß bis auf 20 Theile und darüber enthalten können: wird dieser Schwefel, der dem Kiese besondere Eigenschaften ertheilt, der mit dem übrigen eine krystallische Gestalt annimmt, der den Kies gegen die Verwitterung schützt, und der dem Einwirken anderer Körper, die sonst den Schwefel leicht auflösen, hier widersteht, nicht ebenfalls durch eine Verbindungskraft gebunden gehalten? Wenn sich dieser Schwefel, den man als fremd für die Verbindung ansieht, durch die Hitze leichter austreiben läßt, so zeigt sich dabei bloß eine allgemeine Eigenschaft aller Körper, daß sie nemlich der ausdehnsamen Kraft der Hitze de-

sto weniger widerstehen, in je größerer Verhältnißmenge sie in einer festen Verbindung vorhanden sind; denn die chemische Wirksamkeit wird mit dem Fortschreiten der Sättigung schwächer.

Proust behauptet ebendasselbe von dem Schwefelkupfer oder dem Kupferkiese: er betrachtet den Theil des Schwefels, der durch die Hitze leichter ausgetrieben werden kann, als fremdartig für die Verbindung: es bleiben nur unveränderliche Verhältnißmengen übrig: dieser Chemiker gesteht aber zu, daß das schwarze Kupfer eine durch Kupfer aufgelösete Schwefelverbindung sey: diese Auflösung zeigt in der Wirklichkeit fortschreitende Verhältnißmengen von Schwefel und Kupfer.

Er behauptet eben so: daß sich an das Antimon eine unwandelbar von der Natur bestimmte Menge von Schwefel binde, welche der Mensch weder zu vermehren, noch zu vermindern vermöge *). Er bestimmt diese Verhältnißmenge auf 35 gegen 100 Theile Antimon; indessen hat er im Handel Schwefelverbindungen dieser Art angetroffen, worin sich ein Ueberschuß von Schwefel befand, und die noch 7 bis 8 Theile Antimon auf 100 aufnehmen konnten. Von der andern Seite hat er Antimon-Oxyd mit verschiedenen Verhältnißmengen von Schwefel-Antimon verbunden, und, ohne einige Entwickelung von schweflichtsaurem Gas, Mischungen erhalten, die man durch folgende Formel darstellen kann: Oxyd + 1 + 2 + 3 + 4 u. s. w. von Schwefel-Antimon. Hat er dadurch nicht wahrhafte Verbindungen zu Stande gebracht? Einige besaßen sogar eine schöne Durch-

*) Journal de Physique, Tom. LV.

sichtigkeit. Ich sehe nicht ein, wie dieß die Oxyde dieses Metalls vor dem Verdacht sichere, daß sie sich mit dem Schwefel in jedem Maaße und ohne Rücksicht auf die Gesetze der unwandelbaren Verhältnißmenge vereinigen können; sondern er muß wohl zugestehen, daß diese Gesetze nicht unwandelbar sind, indem er in Ansehung der Verhältnißmengen des Schwefel-Antimons und des Oxyds seinen Ausspruch einschränken muß.

401. Eine andere Art von Verbindung bildet der Schwefel mit den Oxyden: diese Verbindungen des Schwefels zeichnen sich dadurch aus, daß schweflichte Säure daraus entbunden wird, wenn man sie einem stärkern Feuer aussetzt, als wobei sie haben entstehen können: ebendasselbe erfolgt, wie Proust gezeigt hat, wenn man ein Gemenge von Schwefel und einem Oxyd der Destillation unterwirft: auch erhält man gewöhnlich ein ähnliches Erzeugniß, wenn man ein Schwefelmetall nebst einem Oxyde im Feuer behandelt, und der Rückstand ist sodann ene metallische Schwefelverbindung.

Proust erhielt, da er die Kiese dem Feuer aussetzte, anfangs schweflichte Säure und geschwefeltes Hydrogengas: er leitet diese beiden Körper von der Zersetzung des Wassers ab, und schließt daraus: daß der Kies eine metallische Schwefelverbindung sei; allein die Bildung der schweflichten Säure kann nicht von der Zersetzung des Wassers herrühren, und diese beiden Erzeugnisse, die er als gleichzeitig ansieht, und die sich gegenseitig zerstören, können nicht durch einerlei Ursache bewirkt worden seyn: wahrscheinlich ist die schweflichte Säure, die sich leicht aus den Oxyden erzeugt, vorangegangen, und das geschwefelte Hydrogengas, welches allein von einer Was-

serzersetzung herrühren konnte, hat vermuthlich sich nachher entbunden, und so lange sich beide zugleich entbanden, werden sie sich gegenseitig zerstört haben. Ich ziehe daher aus Proust's Versuche selbst eine der seinigen entgegengesetzte Folgerung: mir scheint daraus erwiesen, daß das Eisen in dem von ihm angewandten Kiese ein wenig oxydirt war.

Das Zinkoxyd, mit dem Schwefel in Feuer behandelt, erzeugt gleichfalls schweflichte Säure, und dieses Metall bildet mit dem überschüssigen Schwefel eine Schwefelverbindung: hieraus sieht man, daß die Ursache, warum sich der Zink nicht unmittelbar mit dem Schwefel vereinigen kann, wenn man beide zusammen der Hitze aussetzt, nicht in dem Mangel an Verwandtschaft zwischen beiden Körpern liegt, sondern in einem andern Umstande: nemlich die Flüchtigkeit in beiden bringt sie in den ausdehnsamen Zustand, ehe ihre Cohäsionskraft hinlänglich geschwächt ist, um ihre Vereinigung bewirken zu können.

402. Die Schwefelalkalien lösen ebenfalls die Metalle, und sogar das Gold auf; hieraus ergiebt sich, daß die Ursache, warum sich das Gold nicht unmittelbar mit dem Schwefel vereinigen kann, in einem ähnlichen Umstande mit jenem liegen müsse, der die Verbindung mit dem Zink hindert: die Cohäsionskraft des Metalls gestattet seiner unstreitig nur schwachen Verwandtschaft nicht, die Verbindung zu bewirken, und den Schwefel zu binden: wenn aber dieser selbst seiner Cohäsionskraft beraubt ist, und wenn er durch eine Verwandtschaft gebunden wird, die seine Verflüchtigung hindert: so kann die Auflösung vor sich gehen. Die Oxyde werden ebenfalls durch die Schwefelalkalien aufgelöst; allein sie werden dann auch

durch die Einwirkung der Hitze in den metallischen Zustand zurückgebracht.

Wenn man die metallischen Auflösungen durch die Hydrogen-Schwefel-Alkalien (sulfures hydrogénés d'alcali) zersetzt, so verbindet sich das Metall mit dem Schwefel, und das Schwefel-Hydrogen wird, wenigstens zum Theil, zerlegt, weil sich Hydrogen mit dem Oxygen des Metalls verbindet: diese Zerlegung ist derjenigen ähnlich, die das Ammonium in Verbindung mit den Oxyden erleidet; allein ihre Ursache ist hier wirksamer, so daß die auf diese Weise erhaltenen Niederschläge sämmtlich, oder wenigstens größtentheils, Verbindungen des Schwefels mit den Metallen, und nicht mit den Oxyden sind, wie Gay-Lussac erwiesen hat.

Ich hatte vermuthet, der Niederschlag, den man in einer metallischen Auflösung durch Schwefel-Hydrogen, oder durch Hydrogen-Schwefel erhält, sey eine Verbindung des Schwefel-Hydrogens mit dem Oxyde, und es ließen sich dadurch die Eigenschaften und Verschiedenheiten mehrerer Verbindungen erklären, z. B. des mineralischen Kermes und des Antimon-Goldschwefels; allein Gay-Lussac hat bewiesen, daß die Verbindungen zwischen Metallen und Schwefel-Hydrogen in mehreren Fällen, wo man sie angenommen hat, nicht vorhanden sind, weil sich das Schwefel-Hydrogen zersetzt, indem es den Niederschlag bewirkt, und sich wieder erzeugt, wo man es nur zu entbinden glaubt: er wird diesen Gegenstand in einer besondern Abhandlung weiter aufklären.

Ich hatte gezeigt *), daß das Quecksilber, welches zu

*) Annales de Chimie, Tom. XXV.

Zinnober wird, wenn man es in die Auflösung des Hydrogen-Schwefels, in Kali oder Ammonium bringt, nach der vorzüglich von Baumé herrührenden Bemerkung, sich in demselben im Zustande einer metallischen Schwefelverbindung befinde, und daß das Schwefel-Hydrogen mit dem Alkali verbunden bleibe, so daß der Hydrogen-Schwefel durch das Quecksilber nicht, wie Proust behauptet, dem Kali oder Ammonium gänzlich entzogen werden kann; allein ich hatte vorausgesetzt, daß die schwarze Verbindung, die sich zuerst bildet, und die unter dem Namen Aethiops mineralis bekannt ist, Schwefel-Hydrogen enthalte, welches ihr das Alkali allmählig entziehe. Seguin hat nachher gezeigt, daß der Mohr, oder die schwarze Schwefelverbindung, gar kein Schwefel-Hydrogen enthalte, und sich von der rothen bloß durch die Verhältnißmenge des Schwefels unterscheide, so daß das Quecksilber bei diesem Vorgange dadurch in den Zustand der rothen Schwefelverbindung übergehe, daß es die gehörige Verhältnißmenge von Schwefel annehme.

Wenn man diese rothe Schwefelverbindung, vermittelst eines Quecksilber-Oxydes erhält; so muß das in dem Hydrogen-Schwefel enthaltene Schwefel-Hydrogen eine Zersetzung leiden, bis das Oxyd in den metallischen Zustand gekommen ist.

403. Die Verbindungen der Metalle mit dem Phosphor, die man durch Marggraf und vorzüglich durch Pelletier kennen gelernt hat, scheinen von weicherer Consistenz, und im Allgemeinen etwas weniger brüchig zu seyn, als die metallischen Schwefelverbindungen: sie sind schmelzbarer als die Me-

talle allein, und zugleich sind sie verbrennlicher, wenn man sie einer hohen Temperatur aussetzt.

Das Platin sogar wird durch den Phosphor schmelzbarer gemacht, und Pelletier hat diese Eigenschaft benutzt, um es von dem Eisen zu reinigen, welches von Natur darin enthalten ist, und wodurch seine Eigenschaften abgeändert werden: indessen hindert die Unschmelzbarkeit, die es wieder annimmt, nachdem der größte Theil des Phosphors durch eine starke Hitze daraus verjagt ist, die Entbindung des übrigen noch darin vorhandenen, wodurch bis jetzt der Nutzen dieses Verfahrens eingeschränkt wird. Proust hat Phosphor in dem Platin-Erz angetroffen.

Man weiß, daß fast alles Eisen Phosphor enthält: wenn er in etwas beträchtlichem Maaße darin vorhanden ist, so macht er das Metall brüchig und spröde, und so verhält es sich bei dem aus mehreren Erzen erhaltenen Eisen. Es scheint, daß ein Zusatz von Kalk, wenn man diese Erze in den Oefen behandelt, die Entbindung des Phosphors befördere, indem dadurch phosphorsaurer Kalk entsteht, der in der Schlacke zurückbleibt: das Eisen behält den Phosphor gebunden, wenn man es in Stahl verwandelt, und dieser nimmt dadurch an den schlechten Eigenschaften des Eisens Theil.

Da der Phosphor eine weit stärkere Wirksamkeit gegen das Oxygen der Metalle besitzt, so kann er sich nicht mit den Oxyden verbinden, wie der Schwefel; sondern er muß sie reduciren, um alsdann mit ihnen in Verbindung zu treten.

404. Der Kohlenstoff scheint sich gegen die Metalle auf eine ähnliche Art wie der Schwefel und Phosphor zu verhalten; allein seine Unschmelzbarkeit widerstrebt in den meisten

Fällen seiner Verbindung: indessen äußert er gegen das Eisen eine hinlänglich starke Wirksamkeit, um eine sehr entschiedene Verbindung damit zu liefern, deren Eigenschaften sehr merkwürdig sind, nemlich den Stahl. Wenn man also das Eisen mit der Vorsicht schmelzt, daß es von Kohle umgeben und damit bedeckt ist, so löset es eine gewisse Verhältnißmenge davon auf, und verwandelt sich dadurch in Stahl: wenn man Eisenstangen mit Kohlenpulver umgeben cementirt und hinlänglich lange eine hohe Temperatur unterhält, so saugt es ebenfalls die Kohle in sich und wird zu Stahl, so daß also die Kunst den Stahl zu bereiten darin besteht, das Eisen bei einer hinlänglich hohen und lange genug anhaltenden Temperatur mit der Kohle in Berührung zu halten.

Je höher die Temperatur ist, desto größer wird die von dem Eisen aufgelösete Menge des Kohlenstoffs: je nachdem die Temperatur niedriger wird, sucht sich der Kohlenstoff abzuscheiden, eben so wie sich bei zweien Metallen das schmelzbarere von dem weniger schmelzbaren trennt, wenn die Temperatur nicht hinlänglich ist, um alle beide in Schmelzung zu halten (367.); allein er behält Metall mit sich verbunden, so daß sich, vermöge der ungleichen Auflöslichkeit, zwei Verbindungen von einander trennen, die eine mit Ueberschuß an Eisen, die andere mit Ueberschuß an Kohlenstoff. Clouet hat durch einen schönen Versuch dargethan, daß das Eisen die Säure des kohlensauren Kalks zu zerlegen und dadurch sich in Stahl zu verwandeln vermöge, während sich das Oxygen der Säure mit einem Theile des Metalls vereinigt, und sich mit dem Kalke, dessen Verwandtschaft bei dieser Erscheinung mitwirkt, zusammen verglaset. Guyton hat seiner=

seits erwiesen, daß auch der Diamant das Eisen in Stahl verwandelt.

Das Eisen erhält durch seine Verbindung mit dem Kohlenstoffe, wovon es immer mehr oder weniger enthält, ähnliche Eigenschaften, wie eine Mischung von einem sehr dehnbaren mit einem weit weniger dehnbaren Metalle; es wird hart, spröde, brüchig: wenn das angewandte Eisen Risse, harte Stellen und andere Unterbrechungen besaß, so würden diese Fehler in dem Stahl, dessen Theile sich schwieriger zusammenfügen, weit merklicher und weit nachtheiliger werden; daher die Nothwendigkeit, ein recht reines und wohl geschmiedetes Eisen zu nehmen, wenn man guten Cementir-Stahl machen will.

Außerdem hängen die Eigenschaften des Stahls von der Verhältnißmenge des Kohlenstoffs ab: wenn er eine zu große Menge desselben aufgelöset hat, so wird er so brüchig, daß man keinen Gebrauch davon machen kann; man könnte ihn dadurch verbessern, wenn man ihn mit Eisenoxyd zusammenschmelzte.

Das Gußeisen enthält ebenfalls Kohlenstoff, und ändert sich nach den Verhältnißmengen desselben in seiner Beschaffenheit: es enthält außerdem ein wenig Oxygen, und daher kommt es, daß es weniger Hydrogengas liefert, wenn man es in Schwefelsäure auflöst*); allein einige Eigenschaften, die man an diesem Gas bemerkt hat, leiten auf die Muthmaßung, daß das Gußeisen außerdem ein wenig Hydrogen enthalte, und

*) Bergman de anal. ferri. Mémoires de l'Acad. 1786.

und daß der Kohlenstoff desselben, wenigstens wenn es sehr schwarz ist, noch in dem Zustande der Kohle darin enthalten sei (271.), worin ein neuer Unterschied von dem Stahl liegen würde. Eine Beobachtung Proust's begründet diese Vermuthung *): er sagt, es entbinde sich bei allen Auflösungen des Gußeisens in Schwefelsäure oder Salzsäure ein öhlichtes, schweres und starkriechendes Gas, welches Priestey schon bemerkt, und brennbare, höchst stinkende Luft genannt habe; er hat sogar einige Tropfen Oel erhalten: indessen habe ich bei zwei Arten von schwarzem Gußeisen, die ich in dieser Hinsicht untersucht habe, dieses Resultat nicht gefunden; allein das Gußeisen kann unter sich verschieden seyn. Eine andere Beoachtung macht mich geneigt, diesen Unterschied zwischen dem Kohlenstoffe im Gußeisen und im Stahle anzunehmen. Beddoes hat bemerkt, daß bei der Veränderung des Gußeisens in Schmiedeeisen in den Reverberiröfen anfangs die Masse sich beträchtlich aufbläht, und daß das Gußeisen von einer blauen Flamme bedeckt ist, welche das oxydirte Kohlen-Hydrogengas andeutet: er hat sogar, indem er das Gußeisen einem starken Feuer in Gefäßen aussetzte, brennbares Gas erhalten, welches alle Eigenschaften jener Gasart besitzt **).

Außerdem findet man bei der Zerlegung des Gußeisens, des Schmiedeeisens und des Stahls, eine geringe Menge Kieselerde, deren Einfluß auf die Beschaffenheiten derselben man nicht kennt.

---

*) Journal de physique, Tom. XLIX.

**) Philos. Transactions, 1791, 1792.

Man hat die Verhältnißmengen des Kohlenstoffs auszumitteln gesucht vermitelst der Menge der Eisenkohle (der reißbleiähnlichen Substanz, Carbure de fer), die man bei der Auflösung in der Schwefelsäure erhält; allein ein Antheil dieser Eisenkohle wird zerstört, und der Kohlenstoff tritt mit dem Hydrogengas in Verbindung, und entfernt sich: dieß erfolgt vorzüglich, wenn die Auflösung lebhaft und vermittelst der Hitze vor sich geht; denn der schwarze, anfangs gebildete Niederschlag verschwindet alsdann zuweilen. Vauquelin hat sich, um dieser Unbequemlichkeit auszuweichen, der schweflichten Säure bedient: da aber das Eisen die Eigenschaft besitzt, einen Theil der schwefelichten Säure zu zersetzen, indem es ihr den Schwefel entzieht; so wird diese Zerlegung dadurch schwierig uud sogar unsicher: es scheint mir, man könne Resultate erhalten, die wenigstens unter sich vergleichbar wären, wenn man zu der Auflösung eine Schwefelsäure nähme, die man durch Wasser hinlänglich verdünnt hätte, damit ihre Wirksamkeit langsam und sehr gemäßigt würde, und wenn man die Säure nach und nach hinzuthäte, bis die Auflösung vollständig wäre.

Anmerkung. Der §. 405., der hier noch im Original folgt, enthält die Vermuthung, daß der schwarze Rückstand bei der Auflösung des Platins in salpetersaurer Salzsäure, eine Verbindung von Kohle mit etwas Platin seyn könne. Ich habe diesen § weglassen zu dürfen geglaubt, weil dieser Gegenstand vollständig ist aufgeklärt worden durch die bekannten spätern Untersuchungen, von welchen man eine kurze Uebersicht findet in Klaproths und Wolffs chemischem Wörterbuch, in den Artikeln: Platin, Palladium, Osmium, Iridium, Rhodium. Auch vergleiche man den so eben erschienenen höchst interessanten 5ten Band der Wolffschen Uebersetzung von Thomsons Chemie. F.

Anmerkungen
zum fünften Abschnitte.

Bemerkungen über die Niederschläge aus den metallischen Auflösungen, von A. B. Berthollet, dem Institut vorgelegt und vorgelesen den 23sten Ventose im Jahre 11.

Die Untersuchung mehrerer durch die Alkalien in den metallischen Auflösungen bewirkten Niederschläge hat bewiesen, daß sie Säure, und zuweilen etwas von dem angewandten Fällungsmittel enthalten; weshalb man sie zu den Salzen mit dem Minimum von Säure, nach Rouelle's Benennung, gerechnet hat. Diese richtige Bestimmung der Natur der Niederschläge ist auf die geringe Anzahl derer eingeschränkt geblieben, die man zerlegt hatte, und man hat darum nicht weniger die Produkte der Fällungen im Allgemeinen immerfort als reine Oxyde angesehen, bis auf den Verfasser der Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft, der, bei der Anwendung seiner Grundsätze über die chemische Wirksamkeit auf die durch die Alkalien in den metallischen Auflösungen bewirkten Scheidungen, auf die wahre Natur dieser Niederschläge daraus geschlossen hat. Bei dem Aufsatze, den ich die Ehre habe, dem Institut vorzulegen, ist es mein Vorsatz, diese Anwendung der Theorie weiter zu entwickeln, indem ich die bis jetzt angestellten Beobachtungen auf eine größere Anzahl von Metallen ausdehne; ehe ich aber die meinigen anführe, will ich in der Kürze die über diesen Gegenstand früher angestellten wieder anführen.

Rouelle *) hatte gefunden, daß mehrere Metalle Verbindungen mit den Säuren bilden können, worein die letztern in

*) Mémoires de l'Académie, 1754.

ungleichen Mengen eingehen. Er führt unter andern das Quecksilber an, das mit der Schwefelsäure zwei Salze liefere, das eine mit Ueberschuß an Säure und auflöslich, das zweite unauflöslich, das man mit dem Namen Turbith (Turpethum minerale) bezeichnete, und vor ihm für ein Quecksilber-Oxyd hielt: ferner das Antimon, dessen salzsaure Auflösung bei zugegossenem Wasser einen Niederschlag liefert, worin man Salzsäure wiederfindet: den Wismuth, der sich, mit Salpetersäure behandelt, eben so verhält, wie das Antimon in dem angeführten Versuche. Diese Thatsachen und mehrere ähnliche bestimmten diesen Chemiker, die salzigen Zusammensetzungen in Salze mit dem Maximum, und in Salze mit dem Minimum von Säure abzutheilen. Die Einwürfe Baume's gegen diese Lehre *) hinderten ihre Annahme bei den Chemikern nicht. Bayen unterstützte sie **) durch merkwürdige Versuche über die Niederschläge der Quecksilberauflösungen, deren vorzüglichste Resultate darin bestehen: 1) daß der Turbith ein Salz mit dem Minimum von Säure und äußerst schwer auflöslich ist; 2) daß das Kali und Natron aus dem sauren schwefelsauren Quecksilber ein dem Turbith ähnliches Salz niederschlagen, nemlich, nach Rouelle, ein schwefelsaures Quecksilbersalz mit dem Minimum von Säure; 3) daß die im ätzenden, salzsauren Quecksilber durch die feuerbeständigen Alkalien bewirkten Niederschläge salzsaure Quecksilbersalze mit dem Minimum von Säure sind; 4) daß das salpetersaure Quecksilber ebenfalls Salze mit dem Minimum von Säure liefert; 5) daß die Niederschläge der ätzenden, salpetersauren und salzsauren Quecksilbersalze, die man vermittelst des Ammoniums und Kalks erhält, zu gleicher Zeit etwas Säure und etwas von dem Fällungsmittel an sich halten, so daß sie alsdann Verbindungen zwischen der Salpetersäure oder Salzsäure, und dem Quecksilber nebst Kalk, oder nebst Ammonium bilden.

Außer diesen unauflöslichen Verbindungen des Quecksilbers lehrte uns Fourcroy noch neue, nemlich das schwefelsaure Am-

*) Chimie expér. et raisonée, Tom. II.

**) Journal de Physique, 1774. 1775.

monium-Quecksilber, das schwefelsaure Quecksilber-Ammonium, und das auflösliche salzsaure Ammonium-Quecksilber kennen, welches er von dem salzsauren Quecksilber-Ammonium, das Bayen beobachtet hatte, unterschied. Die Abhandlungen, worin diese Salze beschrieben sind*), enthalten eine große Anzahl von Versuchen über die Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Quecksilber, über die Fällung dieses Metalls aus seinen Auflösungen in der Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure, so wie auch über die dreifachen Salze, die es mit jeder dieser drei Säuren und mit dem Ammonium zu bilden im Stande ist. Sie haben sämmtlich den von Rouelle und Bayen erhaltenen Resultaten über diesen Gegenstand einen neuen Grad von Gewißheit gegeben, und haben gar sehr unsere Kenntnisse über die Zusammensetzungen des Quecksilbers, und zwar um desto mehr erweitert, da er zugleich den Oxydationszustand des Metalls beachtete, der einen großen Einfluß auf die Resultate hat. Mehrere Thatsachen indessen schienen mir mit der von Fourcroy entwickelten Theorie nicht in völliger Einstimmung. So viel Mißtrauen mir auch eine Meinung einflößt, wodurch ich von einem so einsichtsvollen Chemiker abweiche, so werde ich mir doch einige Bemerkungen darüber in der Hoffnung erlauben, daß sie ihn dazu bewegen könnten, mir, ich mag nun unrichtig beobachtet, oder seine Theorie falsch gedeutet haben, meinen Irrthum nachzuweisen.

Wenn man einen Theil Quecksilber mit einem halben Theil concentrirter Schwefelsäure behandelt, und mit der Operation in dem Augenblicke aufhört, wo kein Quecksilber mehr im metallischen Zustande vorhanden ist; so erhält man eine Masse, aus welcher man durch Aussüßungen anfangs ein saures, nachher ein neutrales Salz abscheidet: es bleibt eine schwefelsaure Verbindung mit Ueberschuß von gelbem Oxyd zurück, auf welche das

*) Mémoires de l'Académie, 1790. Annales de Chimie, Tom. X. et XIV. Système des connoissances chim., Tom. V. p. 510 et suiv. Wolff's Auszug aus Fourcroy, Th. II. S. 225 ff. 336 ff. 246 ff.

Wasser nicht weiter merklich wirkt. Mir hat es geschienen, als urtheile Fourcroy, das Quecksilber befinde sich in der neutralen, und in der sauren schwefelsauren Verbindung, auf gleicher Oxydationsstufe, es sei ferner dieselbe in beiden weit geringer, als diejenige, worauf es sich in der schwefelsauren Verbindung mit Ueberschuß von Oxyd befindet; endlich es bilde sich dieses letzte Salz niemals anders in der durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Quecksilber erhaltenen schwefelsauren Quecksilbermasse (masse mercurielle sulfurique)*), außer durch eine neue Verschluckung von Oxygen, das, nach seiner Meinung, aus dem im Wasser Aufgelösten, oder aus der atmosphärischen Luft, abstammt.

Die Eigenthümlichkeit der Salzsäure, daß sie mit dem stark oxydirten Quecksilber-Oxyd ein auflösliches, und mit dem wenig oxydirten ein unauflösliches Salz liefert, macht sie sehr geschickt dazu, den Oxydationsgrad dieses Metalls in seinen verschiedenen Verbindungen auf eine sichere Weise anzuzeigen. Ich werde mich dieses Prüfungsmittels bedienen, um in den verschiedenen schwefelsauren Quecksilberverbindungen, so wie sie Fourcroy beschrieben hat, die Oxydation zu bestimmen: nachher werde ich die Versuche auseinandersetzen, aus denen sich ergiebt, daß die drei schwefelsauren Verbindungen auf verschiedenen Stufen der Oxydation statt finden können, und daß man ihnen folglich die Eigenschaft, sich in einem oder dem andern bestimmten Oxydationszustande zu befinden, nicht als unterscheidendes Merkmal beilegen kann: allein ich bemerke, daß ich für jetzt bloß die Resultate aus der schwefelsauren Quecksilbermasse untersuche, die man erhält, wenn man die Operation in dem Augenblicke beendigt hat, wo alles Quecksilber in Verbindung getreten ist, und noch Säure über der weißen Masse schwimmt, die daraus entsteht.

*) Ich bezeichne mit dieser von Fourcroy gebrauchten Benennung das Erzeugniß der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Quecksilber, ehe man Wasser dazu gegossen hat, weil diese Masse, nach dem jedesmaligen Zustande, worein man sie gebracht hat, mancherlei Salze in sich enthalten kann, und weil dieser Ausdruck, da er keins derselben nahmhaft macht, auf alle Fälle paßt.

In diesem Falle liefert die saure schwefelsaure Verbindung, die sich bei den ersten Aussüßungen abscheidet, einen lockern weißen Niederschlag vermittelst der Salzsäure: wenn man nach diesem Niederschlage Kali in die Flüssigkeit gießt, so erfolgt in Menge ein orangefarbener Niederschlag. Diese schwefelsaure Verbindung befindet sich also auf gleicher Oxydationsstufe mit der, die einen Ueberschuß an Oxyd enthält; den geringen, wenig oxydirten Antheil ausgenommen, den die Salzsäure niederschlägt. Die Orangenfarbe ihres Niederschlags rührt also nicht von der Einsaugung des atmosphärischen Oxygens her, welche unmöglich, wie rasch sie auch vor sich gehen mag, durch die ganze Masse eines Niederschlags, in dem Augenblicke, wo er sich bildet, gleichförmig erfolgen könnte. Um dieses Salz rein, ohne alle Beimischung eines wenig oxydirten schwefelsauren Quecksilbersalzes zu erhalten, muß man die schwefelsaure Quecksilbermasse so weit austrocknen, bis sie keinen schweflichtsauren Dunst mehr von sich giebt. Alsdann scheidet das Wasser aus dieser Masse ein saures schwefelsaures Salz, das von der Salzsäure nicht getrübt, und von den Alkalien orangefarben niedergeschlagen wird.

Das von Fourcroy beschriebene neutrale, schwach oxydirte, schwefelsaure Salz schlägt sich vollständig mit weißer Farbe durch die Salzsäure nieder, welches mit der schwarzen Farbe des von den Alkalien in diesem Salze gebildeten Niederschlages übereinstimmt, und eine Anzeige davon ist, daß sich das Quecksilber auf einer geringen Oxydationsstufe befindet. Die schwefelsaure Verbindung mit überschüssigem Oxyd löset sich, wie man weiß, vollständig in der Salzsäure auf. Hieraus würde folgen: bloß das neutrale schwefelsaure Salz sei wenig oxydirt, und die beiden übrigen seyen gleichmäßig oxydirt, und beide in einem weit höhern Grade, als jenes erste Salz. Was die Entstehung der schwefelsauren Verbindung mit überschüssigem Oxyd anbetrifft, die vermöge der Aussüßungen der schwefelsauren Quecksilbermasse erfolgt, so glaube ich nicht, daß sie durch eine Abänderung in der Oxydation veranlaßt wird, und zwar aus folgendem Grunde: wenn man diese Masse dergestalt im Feuer erhitzt, daß sie

kein wenig oxydirtes schwefelsaures Salz mehr enthält, so wird sie darum nicht weniger weiß, und die Farbe des schwefelsauren Salzes mit überschüssigem Oxyd zeigt sich nur nach hinzugegossenem Wasser: nun löset aber dieses Wasser nur das saure schwefelsaure Salz auf, welches in eben dem Grade oxydirt ist, wie dasjenige, worin sich überschüssiges Oxyd befindet: man kann nicht annehmen, daß Oxygen eingesogen worden sey, weil die Masse, ehe man Wässer darauf gegossen hatte, sich ohne Rückstand in der Salzsäure auflösen ließ. Es scheint mir eben so leicht, die Bildung des schwefelsauren Salzes mit überschüssigem Oxyd zu erklären, wenn man die Masse, anstatt sie dergestalt zu erhitzen, daß sie gar kein wenig oxydirtes schwefelsaures Salz mehr enthält, nur bis zu dem von Fourcroy vorgeschriebenen Grade erhitzt, damit sie die drei schwefelsauren Verbindungen liefere.

In diesem Zustande löst sie sich nicht ganz vollständig in der Salzsäure auf, der größte Theil bildet ätzendes salzsaures, und einen geringen Antheil süßes unauflösliches salzsaures Quecksilber: also sind schon zwei ungleiche Verbindungen des Oxygens mit dem Quecksilber vorhanden, und durch die Einwirkung des Wassers geschieht nichts weiter, als daß sie sich, nach dem Maaße ihrer Verwandtschaft gegen die Schwefelsäure und ihrer Auflöslichkeit, von einander trennen. Daß diese verschiedenen Oxydationsstufen in der schwefelsauren Quecksilbermasse vorhanden waren, und daß eine Abänderung derselben, wenn sie ja erfolgte, keinen merklichen Einfluß auf die Resultate haben könne, davon habe ich mich durch folgenden, mehreremal sorgfältig wiederholten Versuch überzeugt. Ich habe drei Unzen (91,71 Grammen) Schwefelsäure über zwei Unzen (61,14 Grammen) Quecksilber kochen lassen, bis sämmtliches Quecksilber in Verbindung getreten war; es war alsdann zu einer weißen Masse umgewandelt, über welcher eine geringe Menge saurer Flüssigkeit schwamm. Ich theilte das Ganze in zwei dem Gewichte nach vollkommen gleiche Theile: auf den einen goß ich Salzsäure, deren Einwirkung durch die Hitze unterstützt ward; bei hinzugegossenem Wasser

blieb nur eine geringe Menge einer weißen Materie übrig, auf welche neue Salzsäure keine Wirkung hervorbrachte; ausgesüßt und getrocknet wog sie, bei den verschiedenen Malen, daß ich diesen Versuch wiederholt habe, zwischen 50 und 60 Gran (2,65 bis 3,18 Grammen): über der andern Hälfte der schwefelsauren Quecksilbermasse ließ ich mehreremal 4 Litres destillirtes Wasser kochen, welches ich sammelte; die Salzsäure bewirkte darin einen Niederschlag, der an Gewicht immer demjenigen nachstand, den man aus dem Theile der ersten Hälfte, der nicht durch die Salzsäure aufgelöst wurde, erhalten hatte. Man bemerkt leicht alle Ursachen, warum man diesen Versuch nicht bis zu der Genauigkeit bringen kann, welche bei Zerlegungen erforderlich ist; indessen ist er, wie ich glaube, genau genug, um mich zu dem Schlusse zu berechtigen, daß während der verschiedenen Aussüßungen keine bemerkbaren Abänderungen in der Oxydation des Quecksilbers vorgehen.

Der Oxydations-Zustand des Metalls hängt bloß von dem bei der Operation beobachteten Verfahren ab. Bedient man sich einer Schwefelsäure, die man mit einer dem Umfange nach gleichen Menge von Wasser verdünnt hat, so erhält man bloß wenig oxydirte in Salzsäure unauflösliche Salze, die von den Alkalien grau niedergeschlagen werden. Ich habe bewiesen, daß bei dem von Fourcroy beschriebenen Verfahren, die Oxydation des Quecksilbers noch nicht stark genug werden konnte, damit es gänzlich in der Salzsäure auflöslich werde, und daß man die schwefelsaure Quecksilbermasse, wenn sie kein in geringem Grade oxydirtes Quecksilber mehr enthalten soll, so lange erhitzen muß, bis sich keine schweflichte Säure mehr daraus entwickelt. Im ersten Falle verändert das Wasser, womit man die Säure verdünnt hat, deren Einwirkung auf das Quecksilber; dieses kann sich nicht in dem Grade oxydiren, wie es ohne diesen Umstand gethan haben würde. In dem zweiten Fall hingegen, wo keine Kraft die Wirksamkeit der Säure beschränkt, oxydirt sich das Metall stärker, und es würde sämmtlich, wie in dem dritten Fall, die höchste Oxydationsstufe erreichen, wozu es durch dieses Mittel gelangen kann, wenn man die Operation nicht abbräche.

Da das Vorhandenseyn der schwefelsauren Quecksilber-Salze auf verschiedenen Oxydationsstufen einzig von der Art des Verfahrens abhängt, und die Einwirkung des zum Aussüßen gebrauchten Wassers nicht dazu beiträgt; so äußert sich diese bloß gegen die mit dem sämmtlichen Quecksilber-Oxyd anfangs gleichförmig verbundene Säure, und veranlaßt eine ungleiche Vertheilung derselben: aus dieser Vertheilung entsteht die Bildung der sauren und neutralen schwefelsauren Salze, da hingegen die Bildung des schwefelsauren Quecksilbersalzes mit überschüssigem Oxyd durch die verhältnißmäßige Unauflöslichkeit desselben veranlaßt wird.

Der Niederschlag des sauren schwefelsauren Quecksilbers ist kein reines Oxyd, wie Fourcroy behauptet, sondern vielmehr, nach den schon angeführten Versuchen von Bayen, ein Salz mit Ueberschuß von Oxyd, welches, nach der Bemerkung eben dieses Chemikers, dem Turbith ähnlich wird, wenn es sehr oxydirt ist: auf einer geringeren Oxydationsstufe nimmt es eine graue Farbe an; das Alkali entzieht ihm die Säure vollständig, und läßt dabei das bloße, schwarze Quecksilber-Oxyd zurück. Dieser Versuch beweiset, daß das schwefelsaure Salz mit Ueberschuß an Oxyd ebenfalls bei ungleichen Oxydationsstufen vorhanden seyn kann.

Ich werde künftig den Namen der Salze mit überschüssigem Oxyd beibehalten, wodurch Fourcroy die Salze bezeichnete, die bei Rouelle Salze mit dem Minimum von Säure heißen, weil die letzte Benennung einen bestimmten Verbindungspunkt anzuzeigen scheint, und weil ich beweisen werde, daß die Salze mit überschüssigem Oxyde, obgleich unauflöslich, doch in den Verhältnißmengen ihrer Bestandtheile veränderlich seyn können.

Vauquelin hat beobachtet *), daß sich das salzsaure Blei noch mit einer neuen Menge von Bleioxyd zu vereinigen, und also ein salzsaures Blei mit überschüßigem Oxyde bilden könne, welches sich von dem gewöhnlichen salzsauren Blei besonders

*) Annales de Chimie, Tom. XXXI.

dadurch unterscheidet, daß es beim Glühen eine schöne gelbe Farbe annimmt: er hat das Daseyn des salzsauren und schwefelsauren Bleies mit überschüssigem Oxyde ebenfalls erwiesen.

Die Niederschläge aus den Kupferauflösungen, die wegen der unerklärten Abwechselung ihrer Farben so merkwürdig sind, haben Proust's Aufmerksamkeit auf sich gezogen *): er hat sich überzeugt, daß die grünen Niederschläge aus den Verbindungen dieses Metalls mit der Salpeter-, Salz-, Schwefel- und Essig-Säure Salze mit überschüssigem Oxyde sind, worin er die Verhältnißmengen bestimmt hat: bei mehreren dieser Salze hat mir die Zerlegung ähnliche Resultate gegeben. In Ansehung der blauen Niederschläge aus eben diesen Auflösungen ist Proust der Meinung, daß sie eine eigenthümliche Art von Zusammensetzungen wären, die aus der Verbindung des Wassers mit dem Kupferoxyde beständen, und die er Kupfer-Hydrate nennt. Ich werde weiter unten beweisen, daß diese Meinung ungegründet ist, obgleich Chenevix durch Thatsachen, die übrigens merkwürdig sind, sie zu unterstützen gesucht hat. Klaproth hat gefunden, daß die durch Wasser und Alkohol im salzsauren Tellur entstandenen Niederschläge stets Säure in sich enthalten **), so daß sie zu den Salzen mit überschüssigem Oxyd gerechnet werden müssen.

Lavoisier ***), welchem damals nur die Versuche von Rouelle und von Bayen unter den hier angeführten bekannt seyn konnten, nahm an, daß die metallischen Oxyde bei ihrer Abscheidung aus ihren Auflösungen, von der Säure, womit sie verbunden waren, und von dem Fällungsmittel, wodurch man sie daraus niederzuschlagen sucht, etwas an sich halten. Es wurde nachher erwiesen ****), daß die chemische Wirksamkeit

---

*) Annales de Chimie, Tom. XXII.

**) Klaproths Beiträge, B. 3. S. 12 f.

***) Opuscules phys. et chimiques, p. 247.

****) Recherches sur la loi des affin. Mémoires de l'Institut, Tom. III. — In der deutschen Uebersetzung (Berlin 1802.) S. 25?.

bei den metallischen Auflösungen eben dieselben Gesetze, wie bei den übrigen Körpern befolgt, ausser daß sich die Verwandtschaft des Metalls, sowohl gegen die Säuren, als gegen die übrigen Körper, nach der jedesmahligen Oxydation abändert, und dadurch die Anlage zu Verbindungen in den Metallen gleichsam vervielfältigt. Die Anwendungen dieses Grundsatzes liefern die Theorie der verschiedenen bis jetzt bei den metallischen Auflösungen beobachteten Erscheinungen. Besonders folgt daraus, daß bei der Zerlegung einer metallischen Verbindung das dazu gebrauchte Alkali, oder die alkalische Erde, eine Vertheilung der Säure nach dem Verhältnisse der Stärke ihrer Wirksamkeit veranlassen, wodurch die Salze mit der wenigsten Säure entstehen. Wenn die metallische Verbindung nur schwach ist, so reicht das Wasser allein zu ihrer Zersetzung hin, und es bilden sich wieder Salze mit der meisten, oder mit der wenigsten Säure: zuweilen theilt sich auch das Oxyd mit der Säure in das Fällungsmittel; zuweilen bilden auch das Fällungsmittel, die Säure und das metallische Oxyd zwei daraus zusammengesetzte Verbindungen, wovon die eine unauflöslich ist, die andere aber flüssig bleibt.

Alle bisherigen Beobachtungen, so wie diejenigen, die ich eben noch anführen will, beweisen die Genauigkeit und die Wahrheit dieser Folgerungen.

Ich habe mir Mühe gegeben, soweit es sich in jedem Versuche thun ließ, den Oxydationszustand des Metalls zu schätzen. Diese Schätzungen werden freilich nur relativ seyn, allein außerdem, daß sie zur Verständlichkeit der Erscheinungen hinreichend sind, wäre es auch in den meisten Fällen unmöglich gewesen, absolute Bestimmungen zu erreichen; denn so sehr diese Eigenschaft der Metalle, sich mit verschiedenen Mengen von Oxygen zu verbinden, eine der wirksamsten Ursachen ist, von der Veränderlich-

keit in ihrer Verwandtschaft gegen die Säuren und in den Resultaten dieser Verbindungen, so ist es doch äußerst schwer, den jedesmaligen Oxydationsgrad genau zu bestimmen, weil die verschiedenen Oxydationsstufen bei den meisten Metallen so leicht eine nach der andern durchlaufen werden. Das Zinn, womit ich mich jetzt beschäftigen will, liefert davon mehr als ein Beispiel.

Um die Oxydation des Zinns zu bestimmen, machte ich von zweien sehr bekannten Eigenschaften seiner Auflösungen Gebrauch. Die eine besteht darin, daß es mit der Verbindung von Schwefel-Hydrogen und Kali, bräunlich schwarze, oder goldgelbe Niederschläge liefert, je nachdem sich das Metall auf der niedrigsten oder höchsten Oxydationsstufe befindet; die mittleren Schattirungen zwischen diesen Farben deuten auf Mittelstufen der Oxydation; die zweite Eigenthümlichkeit des Zinns besteht darin, daß das oxydirt salzsaure Quecksilber schwarz niedergeschlagen wird, wenn das Zinn wenig, und weiß, wenn es mehr oxydirt ist, dahingegen seine Auflösungen, wenn es sich auf einem noch höhern Grade der Oxydation befindet, in dem oxydirt salzsauren Quecksilber gar keine Veränderung bewirken.

Die Verbindung der Salzsäure mit dem wenig oxydirten Zinn schlägt also das oxydirt-salzsaure Quecksilber schwarz nieder, und liefert mit dem Schwefel-Hydrogen-Kali einen Niederschlag von eben dieser Farbe.

Die Krystalle des salzsauren Zinns lösen sich im destillirten Wasser auf, wobei es milchicht wird, und bald bildet sich ein ziemlich beträchtlicher Niederschlag, wenn man weit weniger salzsaures Zinn in das Wasser gethan hat, als zur Sättigung desselben erforderlich wäre. Die Auflösung giebt Zeichen von Acidität.

Der gesammelte und auf das sorgfältigste mit destillirtem Wasser ausgeführte Niederschlag zeigt folgende Merkmale:

A. Er löst sich in der Salzsäure leicht wieder auf, und giebt mit dem oxydirt salzsauren Quecksilber und mit dem Schwefel-Hydrogen-Kali schwarze Niederschläge.

B. Die mit Wasser verdünnte Salpetersäure löset ihn auf, und fället das salpetersaure Silber.

C. Durch eine verdünnte Auflösung von ätzendem Kali verliert er die weiße Farbe und nimmt eine dunkelgraue Farbe an; das mit Salpetersäure gesättigte Alkali fället dann das salpetersaure Silber.

D. Bei offenem Feuer destillirt, giebt er einige Dämpfe von salzsaurem Zinn, und nachher von Salzsäure von sich, und man findet in der Retorte ein graues Oxyd.

Dieser Niederschlag ist also ein salzsaures Zinn mit überschüssigem Oxyde, worin sich das Metall auf eben derselben Oxydationsstufe befindet, als in der aufgelöst bleibenden sauren Verbindung von Salzsäure und Zinn; die wahre Farbe dieses Oxyds ist dunkelgrau.

Die Abscheidung dieses salzsauren Zinnes mit überschüssigem Oxyd scheint mir unter diesen Umständen leicht erklärbar. Es ist nemlich erwiesen, daß das Zinnoxyd ein Bestreben besitzt, mit der Salzsäure zwei Verbindungen zu bilden, eine unauflösliche, worin das Oxyd vorherrscht, und eine auflösliche, mit Ueberschuß an Säure. Die Einwirkung des Wassers auf die Salzsäure befördert die Bildung der letztern, während die natürliche Unauflöslichkeit der ersten zu ihrer Abscheidung beiträgt.

Wenn die Menge des salzsauren Zinns, verhältnißmäßig gegen die Menge des angewandten Wassers, geringe ist, so entzieht das Wasser, dessen Wirksamkeit durch seine Menge vermehrt wird, der vorhandenen Verbindung etwas Säure, und es scheidet sich salzsaures Zinn mit überschüssigem Oxyd ab. Wenn man zu dieser Auflösung beinahe so viel salzsaures Zinn hinzuthut, als zu ihrer Sättigung erfoderlich ist; so wird der untere mit dem Salz in Berührung befindliche Theil der Flüssigkeit klar: nur derjenige Theil bleibt milchicht, worin das Wasser vorwaltet, bis die Menge des aufgelöst gehaltenen Zinnoxydes mit der Menge des Wassers ins Gleichgewicht kommt, und dann die unauflösliche salzsaure Verbindung die Salzsäure wieder annimmt, die ihr das Wasser entzogen hatte. In diesem Zustande besitzt sie ebenfalls

einen Ueberschuß an Säure, wie die sämmtlichen Zinnauflösungen: in einer damit angefüllten Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahrt, liefert sie in kurzer Zeit einen weißen Niederschlag, weil die beiden schon angeführten Ursachen, obgleich durch die Masse des Zinnoxydes sehr beschränkt, noch wirksam sind. Der Einwirkung des Wassers gegen die Säure also muß man die erfolgende Abscheidung in diesem Falle beimessen, und überhaupt alle Abscheidungen, die vom Wasser bewirkt werden, ohne daß eine Veränderung der Oxydation erfolgt.

Die Auflösungen des Kali, Natrons, Ammoniums, Baryts, Strontians und Kalks entziehen dem Zinn=Oxyd nur diejenige Menge von Salzsäure, die es zu der Bildung einer auflöslichen Verbindung bedarf, wenn man in der Kälte arbeitet, und wenn man keinen Ueberschuß von diesen Auflösungen zu dem salzsauren Zinne hinzugießt. Der Niederschlag ist alsdann nicht, wie man glaubt, ein Zinn=Oxyd, sondern eine salzsaure Verbindung mit überschüssigem Oxyd, der vorigen ähnlich: er zersetzt sich oft durch kalte, und noch sicherer durch warme Aussüßungen: das zu dieser Zersetzung gebrauchte Wasser röthet das Lacmus=Papier, und liefert vermittelst des Schwefel=Hydrogen=Kali, einen schwarzen Niederschlag; es hält also salzsaures Zinn aufgelöset. Die vorher weiße Farbe des Niederschlags wird grau. Indessen ist das Oxyd noch nicht aller Säure beraubt, womit es verbunden war; denn wenn man es in verdünnter Salpetersäure auflöset, so trübt es das salpetersaure Silber. Wenn man das Alkali im Uebermaaß zu der salzsauren Verbindung hinzusetzt, und sie dadurch niederschlägt, so löset dieses Uebermaaß ein wenig Zinn=Oxyd auf: die von dem Niederschlage abgeschiedene Flüssigkeit, mit Salzsäure gesättigt, liefert, vermittelst des Schwefel=Hydrogen=Kali, einen braunen Niederschlag, und schlägt das oxydirt salzsaure Quecksilber weiß nieder: wenn man, anstatt den Niederschlag von der darüberschwimmenden Flüssigkeit zu trennen, die Einwirkung des Alkali durch Wärme unterstützt, so entzieht es die Säure dem Niederschlage, der dann dunkelgrau wird. Wenn man das Alkali nur kalt einwirken läßt, so erfolgt nur eine

langsame und unvollständige Zersetzung. Die Reagentien zeigen in dem Oxyd, welches durch dieses Mittel von jeder Beimischung befreit wird, keine Veränderung des Oxydationsgrades an.

Proust hat bemerkt *), daß das Kali, womit man salzsaures Zinn zerlegt hat, den sämmtlichen gebildeten Niederschlag wieder auflöset, wenn man ein hinlängliches Uebermaaß davon zugießt, und daß sich binnen kurzer Zeit in dieser Auflösung des Zinnoxyds durch das Kali eine Art von metallischer Vegetation **) bildet, die er für reducirtes Zinn nahm, weil er sich versichert hatte, daß der in der Auflösung gebliebene Theil des Oxydes keine Veränderung mehr in dem ätzenden Sublimat hervorzubringen vermochte. Man weiß in der That ***), daß das Kali leichter das stark, als das wenig oxydirte Zinn auflöset; daher sind jetzt die vereinigten Verwandtschaften des Zinnoxydes zu einer neuen Menge von Oxygen, und des Kali zu dem stark oxydirten Metall, hinreichend, die Gleichförmigkeit der Oxydation aufzuheben. Ein Theil des Oxydes bildet mit dem Alkali eine beständige Verbindung, und nimmt dabei Oxygen von dem andern Theil an sich, der sich langsam niederschlägt, und unter der Gestalt einer schwarzgrauen metallischen Vegetation sich gruppirt, aber doch Oxygen genug zurückhält, um sich in der Kälte ohne Aufbrausen in der Salzsäure aufzulösen. Dieses Oxyd besitzt einen metallischen Glanz, der ohne Zweifel mit der symmetrischen Anordnung seiner Theile zusammenhängt.

Wenn man eine Kali-Auflösung über einer größern Menge des aus der salzsauren Verbindung niedergeschlagenen Oxydes kochen läßt, als sie aufzulösen vermag, so erfolgt die Vertheilung des Oxygens schneller: der Oxydationsgrad des vom Alkali aufgelösten Metalls wird, wie bei Proust's Versuche, erhöht, und das

*) Recherches sur l'étain: Journal de Physique. Fructidor an 8.

**) Choufleur métallique, gleichsam metallischer Blumenkohl.

***) Bemerkungen über das Zinnoxyd, von Guyton. Annales de Chimie, Tom. XXIV.

das nicht Aufgelöste befindet sich in ebendemselben Zustande, wie das, welches bei jenem Versuche niedergeschlagen wird.

Die Kräftigkeit, womit das Kali die Oxydation des Zinns beim Auflösen desselben zu erhöhen sucht, ist so stark, daß bei dem Zusatze eines geringen Uebermaßes von Alkali zu dem zerlegten salzsauren Zinn, die in Auflösung gehaltene geringe Menge des Oxydes stärker oxydirt ist, als sie es in der salzsauren Verbindung war, wie die Farbe des Niederschlags beweiset, den das oxydirt salzsaure Quecksilber liefert.

Die sechs oben angegebenen alkalischen Körper lösen das aus der Salzsäure niedergeschlagene Zinnoxyd in größerer oder geringerer Menge, nach der Stärke ihrer Alkalität, auf: keiner von ihnen schien mir mit dem salzsauren Zinn mit überschüssigem Oxyd eine unauflösliche Verbindung zu bilden; sondern alle haben mir dreifache, auflösliche Salze geliefert, deren Kennzeichen folgende sind:

Die Verbindung des salzsauren Zinns und des Kali krystallisirt sich in rhomboidalischen Prismen, an den beiden Enden mit zwei Flächen zugeschärft, die auf die stumpfen Winkel des Prisma aufgesetzt sind: es ist merkwürdig, daß das salzsaure Ammonium-Zinnoxyd, so wie die Verbindung desselben mit dem Baryt, durchaus ebendieselbe Gestalt annehmen.

Die Verbindung des salzsauren Zinns mit dem Natron und mit dem Strontian krystallisirt sich in sehr feinen Nadeln. Die Verbindung des salzsauren Zinns und des Kalks zerfließt, und krystallisirt sich sehr schwer.

Die Vermuthung des Bürgers Thenard *) über das Daseyn der Verbindung des Ammoniums und Zinnoxyds mit Salzsäure ist also bestätigt: es ist wahrscheinlich, daß er, bei der weitern Fortsetzung seiner Versuche, im Kali, im Natron und in den übrigen Grundlagen der Salze die Eigenschaft, die er in ihnen

---

*) Not. sur les différentes comb. du Cobalt avec l'ox., suivie de plusieurs observ. sur les sels ammoniac. métall. Annales de Chimie, Floréal an 10.

nicht vermuthete, gefunden haben würde, daß sie dreifache metallische Salze bilden.

Das kohlensaure Kali und Natron fällen beide das salzsaure Zinn mit einem lebhaften Aufbrausen, welches man anfangs wohl der überschüssigen Säure beimessen könnte, die jederzeit in den Zinnauflösungen vorhanden ist; allein es währt fort bis zur letzten Zersetzung des metallischen Salzes, und der Niederschlag löset sich ohne die geringste Entwickelung von Kohlensäure in den Säuren wieder auf: man bildet also auf diesem Wege eine salzsaure Verbindung mit überschüssigem Oxyd, und nicht ein kohlensaures Zinn.

Ich will in Ansehung dieses Gegenstandes noch bemerken, daß bei der Zersetzung des salzsauren Zinns durch ein Alkali die erste Wirkung des Fällungsmittels keinesweges, wie man denken möchte, darin besteht, daß es den bei diesem Salze natürlichen Ueberschuß von Säure sättigt; sondern daß vielmehr die Flüssigkeit, wie weit auch die Fällung vorgeschritten seyn mag, immerfort Zeichen von Acidität giebt, so lange sie Zinn aufgelöst hält. Diese Bemerkung, die, wie ich glaube, noch über kein gesäuertes Salz gemacht worden ist, beweiset, daß man die von den Reagentien angezeigte Säure keinesweges als frei, und für die Verbindung gewissermaßen überflüßig, betrachten darf, sondern daß sie durch die Verwandtschaft gebunden wird, die zwischen ihr und dem neutralen unauflöslichen Salze statt findet, welches durch sie im Wasser unauflöslich wird. Die Wirksamkeit des Alkali auf die Auflösung eines solchen Salzes beschränkt sich also darauf, daß es dem Salze mit überschüssigem Oxyde die Säure entzieht, worin es aufgelöst gehalten wurde, und dieses fällt in dem Maße zu Boden, als es den Antheil von Säure, der es auflöslich machte, verliert.

Ich habe diese Beobachtung bei den übrigen Zinnsalzen, wovon ich sogleich reden werde, bei den Bleisalzen, und bei mehreren Verbindungen des Eisens und Kupfers, bestätigt gefunden; ich glaube, daß man sie auf alle metallische Verbindungen ausdehnen könne, die ein Uebermaß von Säuren bedürfen, oder im

Allgemeinen auf die Körper, die mit den Säuren zwei Arten von Zusammensetzungen bilden können, wovon die eine auflösliche noch saure Eigenschaften zeigt, die zweite unauflösliche aber eine geringere Menge von Säure enthält, die darin vollständig neutralisirt ist.

Die starke Verwandtschaft des Zinns gegen das Oxygen macht dessen Auflösung in der Salpetersäure äußerst schwierig. Pelletier hat bewiesen, daß das von Bayen bei Behandlung des Zinns mit der concentrirten Salpetersäure erhaltene Salz, das er salpetriges Zinnsalz nannte, ein salpetersaures Ammonium ist, und kein Metall enthält.

Durch diese und die folgenden Beobachtungen scheint mir die Meinung des Bürgers Thenard über die Auflösung des höchst oxydirten Zinns durch die Salpetersäure mit Hülfe des Ammoniums *) ebenfalls widerlegt.

Bayen ist indessen damit zu Stande gekommen, eine kleine Menge Zinn durch das von Rouelle beschriebene Verfahren Kunkels aufzulösen. Wenn man durch Wasser verdünnte Salpetersäure nimmt, und in der Wärme arbeitet, wie es der Bürger Guyton macht, so werden die Säure und das Wasser zersetzt: man erhält oxydirtes Stickgas nebst salpetersaurem Ammonium, und das zu stark oxydirte Zinn wird gar nicht aufgelöst. Proust giebt in seinen Untersuchungen über das Zinn **) das Verfahren an, wodurch es ihm am besten gelungen ist, salpetersaures Zinn zu Stande zu bringen. Es besteht darin, daß man Salpetersäure von 15 Grad nimmt, das Gefäß, worin die Auflösung vorgeht, zur Schwächung der dabei entstehenden Wärme, in kaltes Wasser taucht, und das Metall nur in kleinen Theilen hinzuthut. Man bekommt eine Zinnauflösung von gelblicher Farbe, die Ammonium enthält, und in welcher das Zinn nicht stärker oxydirt ist, als in seiner salzsauren Auflösung, weil es das oxydirt salzsaure Quecksilber eben so, wie in dieser, schwarz niederschlägt. Diese Auflösung liefert von selbst einen weißen Nie-

*) Annales de Chimie, Floréal an 10.

**) Journal de Physique, Fructidor an 8.

derschlag, der sich bei ihrer Erhitzung stark vermehrt, und es schlägt sich auf diese Weise alles Metall daraus nieder, ohne daß man jemals eine Krystallisation bewirken könnte. Der von Proust für Zinnoxyd gehaltene Niederschlag ist ein salpetersaures Zinn mit überschüssigem Oxyd, dem das Kali die Säure entzieht, indem es das Oxyd unter seiner natürlichen grauen Farbe wieder zum Vorschein bringt: auch nimmt das Salz diese Farbe bei der Destillation wieder an, und entbindet dabei Ammoniumdämpfe. Man bildet eine Auflösung mit eben diesen Eigenschaften, wenn man das aus dem salzsauren Zinn gefällte Oxyd vermittelst der durch Wasser verdünnten Salpetersäure auflöset. Die Alkalien scheiden aus diesen beiden Auflösungen ein salpetersaures Salz mit überschüssigem Oxyd, demjenigen gleich, das sich von selbst daraus niederschlägt. Das durch die plötzliche Einwirkung der Salpetersäure auf das Zinn gebildete weiße Oxyd zeigt keine Spur von Auflösung in dieser Säure: die Alkalien lösen es in Menge auf, ohne dabei seine Farbe zu verändern. Wenn diese Auflösung etwas concentrirt ist, so nimmt sie die gallertartige Consistenz an, die man an dem Oxyde bemerkt hat, das sich von dem salpeter-salzsauren Zinn abscheidet. Die Destillation macht dieses Oxyd etwas gelb, und entwickelt daraus weder Salpetersäure, noch salpetrigsaure Dämpfe, noch Ammonium. Dieses Oxyd löset sich sehr wenig in den Säuren, stark in den Alkalien auf, da sich das wenig oxydirte Metall hingegen auf eine ganz entgegengesetzte Weise bei seinen Verbindungen verhält.

Die Schwefelsäure, mit Wasser verdünnt oder concentrirt, oxydirt nur schwer das Zinn, und löset daher nur eine geringe Menge davon auf: gießt man aber concentrirte Schwefelsäure in eine mit wenig Wasser verdünnte salzsaure Zinnauflösung, so entwickelt sich die Salzsäure, und es bildet sich ein weißer flockigter Niederschlag, der sich im Wasser wieder auflöset, obgleich seine verhältnißmäßige Unauflöslichkeit seine Fällung veranlaßt hat. Wenn man die Auflösung dieses schwefelsauren Zinns langsam abdampft, so krystallisirt es in langen, sehr feinen Prismen, die einander nach allen Richtungen durchkreuzen. Die Oxydation

des Metalls hat bei diesem Vorgange gar keine Abänderung erlitten, und es giebt, wie bei seiner salzsauren Auflösung, schwarze Niederschläge mit dem Schwefel-Hydrogen-Kali und mit dem oxydirt-salzsauren Quecksilber. Der durch die Alkalien gebildete Niederschlag fället, wohl ausgesucht und wieder in Salzsäure aufgesüßt, den salzsauren Baryt. Die Alkalien entziehen ihm, mit Hülfe der Wärme, einen Theil seiner Säure: seine Weiße läuft an, aber er scheint die Säure zu fest an sich zu halten, als daß das Alkali vollständig das Zinnoxyd von derselben trennen könnte: im Feuer wird er schwarz unter Verbreitung einiger schweflichtsauren Dämpfe; es ist also erwiesen, daß dieser Niederschlag ein schwefelsaures Zinn mit Ueberschuß von Oxyd ist. Wenn man dieses schwefelsaure Zinn stark genug mit Schwefelsäure erhitzt; so zersetzt das schwach oxydirte Zinn diese Säure: es entwickelt sich schweflichte Säure. Das dadurch sich bildende oxydirte schwefelsaure Zinn bringt keine Veränderung mehr in oxydirtsalzsaurem Quecksilber hervor, wird von dem Schwefel-Hydrogen-Kali gelb gefällt, und ist nicht mehr fähig, sich zu krystallisiren; wenn man es aber zur Konsistenz eines Syrups bringt: so erhält man beim Erkalten eine gelblich gefärbte, zerfließende Masse von glasichtem Ansehen, welche vom Wasser unter Abscheidung eines Theils des Oxyds aufgelöst wird. Ich habe diesen Niederschlag in zu geringer Menge bekommen, als daß ich mich davon vergewissern konnte, ob er Säure enthalte: in demjenigen, der von den Alkalien gebildet wird, habe ich keine gefunden, und ich vermuthe, wegen der geringen Verwandtschaft der Säuren zu dem stark oxydirten Zinn, daß jener sie eben so wenig enthalte.

Das essigsaure Zinn liefert vermittelst der Alkalien ein weißes, unauflösliches, in der Wärme durch die Alkalien zerlegliches, essigsaures Zinnsalz mit Ueberschuß von Oxyd, dessen Oxyd von grauer Farbe sich mit dem im salzsauren Zinn auf gleicher Oxydationsstufe befindet.

Das leichteste Mittel, wodurch man eine Auflösung des Zinns in Essigsäure erhält, ist die Zersetzung des essigsauren Bleies

durch salzsaures Zinn. Bei diesem von Hausmann in der Färberei gebrauchten Verfahren bildet sich außer dem aufgelöset bleibenden essigsauren Zinn, und außer dem niedergeschlagenen salzsauren Blei, wofern man in die Mischung mehr salzsaures Zinn thut, als von dem essigsauren Blei zerlegt werden kann, noch ein dreifaches Salz, worin Zinn und Blei enthalten sind. Die Auflösung dieses Salzes enthält viel mehr Blei, als die Auflösung des Bleies in Salzsäure, wie sich erweiset, wenn man es aus zwei dem Umfange nach gleichen Mengen dieser beiden gesättigten Auflösungen durch die Schwefelsäure niederschlägt. Es krystallisirt sich in dünnen, milchweißen, perlenmutterartigen Blättchen, einigermaßen mit dem Ansehen des Glimmers. Diese Blätter haben so wenig Festigkeit, daß sie sich bei dem Abklären der Flüssigkeit, worin sie sich krystallisirt haben, auf und durch einander legen, ohne irgend eine Gestaltung zu behalten. Dieses Salz mit zwei metallischen Grundlagen kann ebenfalls dadurch gebildet werden, wenn man unmittelbar Salzsäure mit einem Gemenge beider Metalle oder ihrer Oxyde verbindet, und wenn man salzsaures Zinn über einem Bleioxyd destillirt. Das durch diese verschiedenen Verfahrungsarten erhaltene salzsaure Blei und Zinn enthält immer Ueberschuß an Säure.

Weiter oben habe ich gesagt, daß die Nachforschungen des Bürgers Vauquelin über die Zerlegung des salzsauren Natrons vermittelst des Bleioxydes, ihn zu Untersuchung der salzsauren, schwefelsauren und salpetersauren Bleiverbindungen mit Ueberschuß an Oxyd veranlaßt haben: ich füge zu diesen Salzen noch das essigsaure Blei mit überschüssigem Oxyd hinzu, das man durch Fällung aus dem essigsauren Blei erhält, und welchem, vermittelst der durch die Wärme unterstützten Einwirkung der Alkalien, die Säure völlig entzogen, und dabei das rothe Bleioxyd außer aller Verbindung zurückgelassen wird.

Ich endige diesen ersten Aufsatz mit einer Zusammenstellung der Folgerungen, die mir aus den darin dargestellten Beobachtungen zu fließen scheinen:

1) Das Entstehen der schwefelsauren Quecksilberverbindun=

gen auf ungleichen Stufen der Säuerung rührt von der Wirksamkeit des bei den Aussüßungen gebrauchten Wassers her; die Oxydation des Metalls in diesen Verbindungen mit ungleichen Theilen Säure leidet dabei gar keine Abänderung, und wird bloß durch die Verfahrungsart bestimmt, durch welche die Wirksamkeit der Säure stärker oder schwächer wird.

2) Die durch das Wasser in metallischen Verbindungen ohne Abänderung der Oxydation in dem Metall bewirkten Abscheidungen rühren von der Einwirkung dieser Flüssigkeit auf die Säuren her.

3) Der von den Reagentien in gewissen Salzen angezeigte Ueberschuß von Säure ist die Ursache ihrer Auflöslichkeit, und wenn man einen Stoff hinzubringt, der zu der Säure eine stärkere Verwandtschaft hat, als das unauflösliche Salz, so scheidet dieses sich ab.

4) Die Anlage der Metalle zur Bildung dreifacher Salze ist nicht auf die Verbinvungen eingeschränkt, die aus der Vereinigung von einerlei Säure mit einem Metall und einem Alkali entstehen: sie scheint sich auch auf die Erzeugnisse der Verbindung von einerlei Säure mit zwei verschiedenen Metallen zu erstrecken.

5) Endlich, die durch die Alkalien in den Auflösungen des Zinns und des Bleies bewirkten Niederschläge sind Salze mit überschüssigem Oxyd.

Fortsetzung der Bemerkungen über die Niederschläge aus metallischen Auflösungen, vorgelesen in der Sitzung am 12ten Floreal.

In meinem ersten Aufsatze habe ich angeführt, daß Proust *) die grünen Kupfer-Niederschläge, — das heißt diejenigen, die man jedesmahl erhält, wenn man das in der Auflösung befindliche Metall nicht sämmtlich niedergeschlagen hat — für Salze mit überschüssigem Oxyd anerkannt habe, deren Verhältnisse er bestimmt hat. Er hat bemerkt, daß der Niederschlag, sobald man sich dem Punkte der vollständigen Fällung nähert, einen blauen Schein annimmt, der durch den Zusatz eines Ueberschusses an Alkali dunkler wird, und daß dieser, von dem ersten schon durch seine Farbe verschiedene Niederschlag sich, noch durch folgende Eigenschaften von jenem unterscheidet:

„Er ist nicht so pulverartig wie die grünen Niederschläge, „sondern nähert sich in der Consistenz ziemlich dem Berliner-„Blau."

„Wenn man ihn, als feines Pulver auf einem Papier aus-„gebreitet, erhitzt; so entfärbt er sich langsam, verliert Wasser, „und verwandelt sich in schwarzes Oxyd. Doch ist ein Grad „der Hitze hinreichend, wobei das Papier nicht verbrennt."

„Bewahrt man ihn trocken, so ist er unveränderlich: allein „unter Wasser aufbehalten, wird er dunkler, zersetzt sich allmäh-„lig, und wird zuletzt, unter Verminderung seines Umfangs, zu „bloßem schwarzen Oxyd. Das Sonnenlicht beschleunigt diese „Zersetzung."

„Hundert Theile dieses Niederschlags geben bei der Destil-„lation 24 Wasser, 75 schwarzes Oxyd, und etwa einen Theil „Kohlensäure."

„Die Säuren lösen ihn ohne Aufbrausen auf."

„Wirft man ihn in gesättigte Auflösungen des schwefelsau-„ren, salpetersauren und salzsauren Kupfers; so nimmt er dar-

*) Annales de Chimie, Tom. XXXII.

„in Säure genug an sich, um sich in grünes schwefelsaures, sal-
„petersaures und salzsaures Kupfer mit überschüssigem Oxyd zu
„verwandeln.“

Aus allen diesen Eigenschaften schließt Proust, dieser Körper bestehe bloß aus Wasser und Oxyd: er nennt ihn deshalb Kupfer-Hydrat. Er hat durch Beweise, die ich sogleich widerlegen werde, jede Vermuthung über die Gegenwart der Säuren oder der Alkalien in diesen Niederschlägen zu beseitigen gesucht. Meine sogleich anzuführenden Versuche aber scheinen mir zu beweisen, daß sie beständig Säure in sich enthalten, daß ihre Farbe von diesem Bestandtheil herrühre, und daß sie sich bloß durch einen geringeren Gehalt derselben von den grünen unterscheiden. Sie gehören also in die Klasse der Salze mit überschüssigem Oxyd.

Um mich davon zu vergewissern, ob der im schwefelsauren Kupfer durch Kali entstandene Niederschlag Säure an sich halte, habe ich etwas davon sorgfältig ausgesüßt und langsam getrocknet; denn er zersetzt sich bei einer sehr geringen Hitze: 100 Theile davon in Salzsäure aufgelöset geben mit dem salzsauren Baryt einen Niederschlag von 23 Theilen, wodurch 7 Theile Schwefelsäure angezeigt werden. Wenn man Kali über dem blauen Niederschlage kochen läßt; so verliert er seine Farbe. Wird das Alkali mit Salzsäure gesättigt, so giebt der salzsaure Baryt einen Niederschlag von gleichem Gewicht wie der vorige. Das übrige Oxyd wiegt 72 Theile. Man erhält also durch die Zerlegung des blauen Niederschlags das Ergebniß, daß er 0,72 Kupfer-Oxyd und 0,07 Schwefelsäure enthält: es bleiben also 0,21 für das Wasser. Durch Vergleichung dieser Ergebnisse mit denen, die Proust für das grüne schwefelsaure Kupfersalz mit überschüssigem Oxyd giebt, nämlich: 0,68 Oxyd, 0,18 Säure, 0,14 Wasser sieht man, daß das erste Salz mehr Oxyd und mehr Wasser, aber weniger Säure enthält, als das letzte.

Die Ungleichheiten zwischen der von Proust vorgenommenen Zerlegung des blauen schwefelsauren basischen Kupfers und zwischen der eben von mir angegebenen, können von der Ver-

schiedenheit der von uns angewandten Mittel herrühren. Allein auch bei der Anwendung des seinigen habe ich zwischen unsern Ergebnissen keine größere Uebereinstimmung gefunden. Proust hat, um diese Zerlegung zu bewirken, 100 Theile dieses Salzes destillirt, woraus er 0,75 Oxyd, 0,24 Wasser, und 0,01 Kohlensäure erhalten hat: ich bekam bei der Wiederholung dieses Versuchs fast eine gleiche Menge Schwefelsäure: wenn ich ihn bei gelinder Wärme anstellte, so war das übergehende Wasser nicht merklich sauer, aber die Auflösung des schwarzen Oxyds in der Salzsäure fällte den salzsauren Baryt. Andre Mahle nahm ich die Hitze stark genug dazu, daß sich das Kupfer zum Theil desoxydiren konnte: alsdann röthete das zuletzt übergegangene Wasser das Lackmuspapier, und das Kupfer gab, wieder aufgelöst, mit dem salzsauren Baryt noch einen geringen Niederschlag.

Endlich wird die Klarheit der Beweise, die ich eben über das Daseyn der Säure in diesen Niederschlägen geliefert habe, durch eine Beobachtung von Proust selbst noch erhöht. Er hat bemerkt, daß sie sich unter Wasser langsam zersetzen: diese Zersetzung, die durch das Licht beschleunigt wird, wird es noch mehr durch die Hitze. So sieht man, wenn man zwei Liter Wasser über 60 Grammen *) blauen schwefelsauren Kupfers mit überschüssigem Oxyd kochen läßt, seine Farbe in kurzer Zeit anlaufen und in Schwarz übergehn. Das Wasser verräth durch die gegenwirkenden Papiere keine Spur von Säure; aber es schlägt reichlich den salzsauren Baryt nieder. In eine Retorte gegossen und etwa bis auf $\frac{1}{20}$ seines vorigen Umfangs abgedampft, röthet es das Lackmus-Papier. Bei weiterer Fortsetzung des Verdampfens concentrirt sich die Säure: sie kommt dahin, daß sie auf die Zunge mit der im Handel vorkommenden Schwefelsäure einerlei Eindruck macht, und wenn man mit der Erhitzung fortfährt; so entfernt sie sich in der Gestalt weißer Dämpfe, die mit denen der schweflichten Säure völlig übereinkommen. Am Boden des Abdampf-Gefäßes bleibt ein schwarzer Fleck, der ohne Zweifel

*) d. i. ungefähr 2 Unzen in 2 Quart Wasser. F.

von ein wenig Pflanzenstoff herrührt, den das Wasser aus dem Filtrum abgeschieden, und worauf die Schwefelsäure ihre Wirksamkeit geäußert hat: übrigens lieferte diese Abdampfung, langsam fortgesetzt, und in den für die Krystallisation günstigsten Zeitpunkten unterbrochen, gar kein Salz. Das kochende Wasser hat also, indem es diesem Niederschlage seine blaue Farbe nahm, ihm bloß Schwefelsäure entzogen.

Das blaue schwefelsaure Kupfer mit überschüssigem Oxyd wird auf diesem Wege niemals vollständig zerlegt, so oft man auch das Aussüßen mit kochendem Wasser wiederholen mag. Beim ersten Aufkochen verliert sich die blaue Farbe, es sieht braun aus; aber beim Trocknen nimmt es ein bräunliches Grau an. Bei den folgenden Aussüßungen zieht sich die Farbe mehr und mehr in's Braune, und das Wasser erhält immerfort die Eigenschaft, salzsauren Baryt niederzuschlagen.

Ich habe bei fünf Aussüßungen fünf Liter Wasser über 60 Grammen dieses Körpers kochen lassen: das letzte Wasser fällte, wie ich angezeigt habe, noch den salzsauren Baryt, und der Rückstand gab, in Salzsäure aufgelöst, ebenfalls mit diesem gegenwirkenden Mittel einen Niederschlag.

Die blauen Niederschläge des salzsauren und salpetersauren Kupfers stoßen auf glühenden Kohlen Dämpfe aus, die eben so, wie diejenigen, die sich bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf eben diese Niederschläge entbinden, die Gegenwart der Salzsäure und der Salpetersäure darin offenbaren. Um zu zeigen, daß Salzsäure in dem blauen Niederschlage des salzsauren Kupfers vorhanden ist, darf man nur bemerken, daß die Auflösung desselben in der Salpetersäure das salpetersaure Silber niederschlagen wird.

So wie es durch diese Versuche meines Ermessens hinlänglich dargethan ist, daß diese Niederschläge Säure enthalten, so vernichten sie zugleich jeden von Proust gegen diese Meinung aufgestellten Einwurf. Sie überheben mich, glaube ich, der Widerlegung dessen, den er daraus hernimmt, daß das Kali, welches, selbst ohne vollkommen ätzend zu seyn, die

Kohlensäure in den kohlensauren Metallsalzen nicht dulbet, noch viel weniger irgend eine andere der bekannten Säuren darin dulden würde, und daß es sich mit der stärksten Gier aller Säuren, die es antrifft, bemächtigt.

Man möchte vermuthen, daß diese Niederschläge, außer der Säure, auch noch einen Theil des zu ihrer Ausscheidung gebrauchten Alkali enthalten, und daß vielleicht Proust's Zerlegung, zur Widerlegung dieser Meinung nicht hinreichend seyn dürfte: allein es scheint mir, daß das Wasser, aus dem blauen schwefelsauren basischen Kupfer, z. B. wenn Alkali darin enthalten gewesen wäre, ein schwefelsaures Salz hätte abscheiden müssen, das während des Abdampfens krystallisirt wäre. Das blaue salpetersaure Kupfer mit überschüssigem Oxyd gab in einem Schmelztiegel mit etwas Kohle im starken Feuer gar keine Spur von Alkali. Durch diese Versuche wird Proust's Behauptung bestätigt.

Chenevix hat die von ihm angenommene Wirklichkeit des Kupfer-Hydrats durch mehrere in einem Aufsatze über die Zerlegung der arsenikſauren Kupfer- und Eisensalze *) angeführte Versuche zu unterstützen gesucht. Der Name des Verfassers und die Art der von ihm geführten Beweise würden über diesen Gegenstand unstreitig Zweifel übrig lassen, wenn sie nicht auf eine überzeugende Weise widerlegt würden.

Chenevix nimmt die Benennung Kupfer-Hydrat für den blauen Niederschlag dieses Metalls an, ob ihm gleich das Uneigentliche darin anstößig ist. Er begreift sogar unter diesem Namen neben den blauen Niederschlägen die grünen, ohne Rücksicht auf die von Proust richtig bestimmte salzige Natur der letzten. Er glaubt, die blaue und grüne Farbe der Kupfer-Auflösungen, so wie der Kupfer-Niederschläge, rühre von der Verbindung des Wassers und des Kupfer-Oxydes her: woraus denn folgt, daß diese gefärbten Auflösungen nach ihm keinesweges eine Verbin-

*) Philosoph. transactions, 1802.

dung von Säure und von Kupfer-Oxyd sind; sondern eine Verbindung von Säure entweder mit dem Hydrat, oder mit dem Oxyd, das mit der erforderlichen Menge Wasser vereinigt sei, um in den Hydrat-Zustand überzugehn. Deshalb schreibt er vor, man müsse, um einen richtigen Begriff von der Zusammensetzung eines Kupfersalzes zu geben, die Menge der Säure, die Menge des Krystallisations-Wassers, die Menge des Oxyds und die Menge des Wassers anzeigen, welche das Oxyd zu einem Hydrat macht.

Chenevix behauptet, indem er von dieser Vorstellungsart ausgeht: daß, wenn man auf braunes Kupferoxyd eine durch Wasser verdünnte Schwefelsäure gießt, man ein Salz erhalte, welches um 24 aufs Hundert mehr betrage, als man durch Anwendung des grünen Niederschlags daraus erhalten würde: dieses erklärt er dadurch, daß, nach seiner Behauptung, die erste Wirkung des Oxydes darin bestehe, die zu seinem Uebergange in ein Hydrat erforderliche Menge Wasser an sich zu nehmen, und daß die Verbindung der Schwefelsäure nicht mit dem Oxyd, sondern mit dem Hydrat, vor sich gehe.

Die aufmerksame Prüfung der Ergebnisse dieses Versuchs erregen mir einige Zweifel über ihre vollkommene Genauigkeit. 100 Theile blaues Hydrat enthalten, nach Proust's, von Chenevix angenommenen, Angaben, nur 75 Theile schwarzes Kupferoxyd. Nun bilden diese 75 Theile Kupferoxyd 235 schwefelsaures Kupfer *), und daher 100 Theile Oxyd 313 Theile desselben. Der Unterschied dieser Erzeugnisse beträgt 78 **). Anstatt aber das blaue, schwefelsaure Kupfer mit überschüssigem Oxyd,

*) Annales de Chimie, Tom. XXXII.

*) 78 beträgt, gegen 235 verglichen, über 33 Procent auf das Hundert, gegen 313 aber verglichen, 25 Procent im Hundert. Wahrscheinlich hat Chenevix das letzte im Sinn gehabt, aber den blauen und grünen Niederschlag verwechselt. F.

oder Proust's Hydrat, angewandt zu haben, sagt Chenevix ausdrücklich, daß er sich der grünen Substanz bedient habe, worin jener Chemiker nur 68 Theile schwarzes Oxyd anerkennt, und die folglich nur 213 Theile schwefelsaures Kupfer geben würde. Der Unterschied zwischen den Mengen dieses Salzes, welche durch die Verbindung der Schwefelsäure mit 100 Theilen schwarzem Oxyd, oder mit 100 Theilen grünen schwefelsauren Kupfers, mit überschüssigem Oxyd, erzeugt werden, beträgt also 100 Theile, welches, gegen 313 verglichen, 32 Procent; gegen 213 verglichen, 47 Procent, aber in keinem Falle 24 Procent, beträgt, wie Chenevix sagt*).

Chenevix hatte ferner beobachtet, daß das salzsaure Kupfer beim allmähligen Abdampfen seine bläulich grüne Farbe in ein schönes Braun verändere, das beim Erkalten, oder durch hinzu gegossenes Wasser, seine ursprüngliche Farbe wieder annehme: und er schließt aus dieser Thatsache zu Gunsten seiner Theorie, indem er sagt, die braune Flüssigkeit sei eine Auflösung des salzsauren Kupfers, die grüne Flüssigkeit hingegen, wie alle blauen oder grünen Kupferauflösungen, eine Verbindung von Salzsäure und von Kupfer-Hydrat, oder ein salzsaures Kupfer-Hydrat. Er gesteht übrigens, daß er diese Farbenveränderungen nicht so oft habe hervorbringen können, als er gewollt hätte. Alles, was ich bisher gesagt habe, scheint mir die theoretische Folgerung zu widerlegen, die man aus dieser Erscheinung hergeleitet hat: da aber ihre wahren Ursachen gar nicht angegeben, und diese nicht ohne Interesse sind, so will ich sie einigermaßen entwickeln.

Wenn man eine Auflösung des grünen, salzsauren Kupfers ins Enge bringt, so verdunkelt sich seine Farbe und wird so stark, daß sie fast schwarz scheint. Wenn man indessen die Flüssigkeit in

*) Eine nicht ganz richtige Rechnung im Original hat hier in der Uebersetzung einige kleine Aenderungen und Weglassungen veranlaßt. F.

dem Abdampfungsgefäße bewegt, so erhalten dessen damit benetzte Ränder eine dunkle, grasgrüne Farbe, wenn das Gefäß von Glas, und eine gelbgrüne, wenn es von Porzelan ist. Die Auflösung hat gar keine Veränderung erlitten: das Wasser trübt sie nicht, es macht ihre Farbe nur heller, und bringt sie, wenn man es in hinlänglicher Menge hinzuthut, auf ein sehr blasses Bläulichgrün. Ich glaube daher, daß der Verfasser von der Zerlegung des arsenikfauren Kupfers und Eisens, die von ihm bei dem erzählten Versuche nothwendig erhaltene Farbe nicht genau angezeigt habe.

So oft eine Kupferauflösung in der That braun ist, verursacht das Wasser darin sehr merkliche Veränderungen. Es bringt darin einen weißen Niederschlag hervor, und die Flüssigkeit bekommt, selbst wenn man nur eine kleine Menge Wasser hinzuthut, ein schwaches, bläuliches Ansehen. Man erkennt in diesem Niederschlage leicht das von Proust beschriebene *) wenig oxydirte weiße salzsaure Kupfer. Die blaue Farbe der Flüssigkeit aber zeigt an, daß sie stärker oxydirtes salzsaures Kupfer aufgelöset halte. Die Umstände, unter denen die salzsauren Kupferauflösungen braun werden, führen auf die Theorie der durch das Wasser bewirkten Abscheidung dieser beiden ungleich oxydirten salzsauren Metallsalze.

Behandelt man Kupfer mit der Salzsäure in verschlossenen Gefäßen, so ist die Auflösung farbenlos; das Wasser schlägt das Metall daraus vollständig als weißes, salzsaures Kupfer nieder. An der Luft nimmt diese Auflösung sogleich eine etwas braungelbe Farbe an, die hernach braun wird, und die ins Grüne übergehen würde, wenn man ihr Zeit genug ließe. Wenn sie braun ist, so wirkt das Wasser darauf, wie ich oben gesagt habe.

Der Kupferhammerschlag **) enthält, nach Proust, etwa 27

---

*) Recherches sur l'Etain. Journal de Physique, 1800.

**) Les battitures, der schwarze Ueberzug, den das Kupfer im Glühen erhält, und der davon abspringt, wenn man das glühende Metall in kaltes

aufs Hundert metallisches Kupfer, das übrige ist zu 25 aufs Hundert oxydirt. Wenn man also concentrirte Salzsäure darauf gießt, so erfolgt Aufbrausen, Wärmeentbindung, und die fast augenblicklich fertige Auflösung ist von sehr dunkler brauner Farbe.

Der eben angeführte Chemiker hat uns die Eigenschaft des salzsauren Zinns kennen gelehrt, daß es das salzsaure Kupfer zum Theil desoxydirt, und zu einem wenig oxydirten und unauflöslichen weißen salzsauren Kupfer macht. Durch den Zusatz einer gehörigen Menge von Zinnauflösung trennt man daher das sämmtliche Kupfer aus seiner salzsauren Verbindung *). Wenn man die Zinnauflösung nur tropfenweise zu dem salzsauren Kupfer gießt, so löset sich der von jedem Tropfen gebildete weiße Niederschlag durch die Bewegung wieder auf: die Farbe der Flüssigkeit wird ein immer dunkleres Grün, aber endlich, ehe der Niederschlag noch Bestand erhält, hat sie ein sehr dunkles Braun angenommen, ohne einige Beimischung von Grün. Die Einwirkung des Wassers auf das in diesen Zustand gebrachte salzsaure Kupfer ist bei allen übrigen braunen Auflösungen eben dieselbe.

Diese verschiedenen Arten, eine braune salzsaure Kupferauflösung hervorzubringen, zeigen an, daß sich das Metall darin auf einer mittleren Stufe der Oxydation befinde, nemlich auf einer höheren, als in der weißen salzsauren, und auf einer niedrigern, als in der grünen salzsauren Verbindung, worin das Metall mit allem Oxygen, den es zu sättigen nur vermag, verbunden zu seyn scheint. Das in eine braune Kupferauflösung gegossene Wasser entzieht sogleich dem Metall Säure, und veranlaßt eine neue Verbindungsart zwischen ihm und dem Oxygen. Einem Theile des Metalls wird zugleich die zu seiner Auflösung noth=

Wasser taucht. Die hier gewählte deutsche Benennung ist vielleicht, wegen der Aehnlichkeit mit dem Eisenhammerschlag, am deutlichsten. M. s. Macquers chem. Wörterbuch, in der deutschen Uebersetzung von 1781. Th. 3. S. 292.

F.

*) Recherches sur l'Etain. Journal de Physique 1800.

nothwendige Säure, und das für die Bildung des weißen salzsauren Kupfersalzes ihm unnöthige Oxygen entzogen: der andere Theil Kupfer bleibt aufgelöst in Verbindung mit demjenigen Oxygen, das den Unterschied zwischen der Oxydationsstufe des Metalls in dem weißen salzsauren Kupfersalz und zwischen derjenigen ausmacht, auf welcher es sich in der braunen Auflösung befand; (dieser Theil des Kupfers nimmt das aus dem ersten Theil frei gewordene Oxygen auf, und) *) so überoxydirt giebt er auch dieser Auflösung die grüne Farbe, die man überhaupt in allen antrifft, wo das Kupfer zu 25 aufs Hundert oxydirt ist.

Die hier vorgegangene Vertheilung der Säure zeigt sich in zu vielen Fällen, als daß man bei der Annahme derselben ein Bedenken finden könnte. Auf ihr beruht ebenfalls die von Proust beobachtete Fällung des weißen salzsauren Kupfers, wenn man in wenig oxydirte salzsaure Kupferauflösung, deren Säure mit Oxyd gesättigt ist, Wasser hinzugießt. Ein Ueberschuß von Säure löst den Niederschlag wieder auf, und benimmt dem Wasser die Kraft, ihn wieder hervorzubringen. Der weiße Niederschlag ist also ein schwach oxydirtes salzsaures Kupfer mit überschüssigem Oxyd. Ich habe viele ähnliche Thatsachen angeführt.

Obgleich die Umstände, unter welchen sich die braunen Kupferauflösungen bilden, den Oxydationszustand des Metalls bestimmen, und obgleich die braune Farbe dieser Auflösungen anzeigt, daß sie keinesweges ein Gemenge zweier Kupferauflösungen, einer wenig oxydirten farbenlosen, und einer stark oxydirten grünen sind; so könnte man sich doch anfangs gegen die Ansicht sträuben, daß die Vertheilung der Oxydation plötzlich erfolge, und von der Einwirkung des Wassers auf die Säure herrühre; allein ich glaube, daß diese Zweifel, die mir ohnehin wenig gegründet scheinen, durch die Zusammenstellung mehrerer ähnlicher Erscheinungen sich werden heben lassen; dahin gehören: die Vertheilung, welche in der Oxydation des schwach oxydirten, durch Kali aufgelösten,

*) Die in Parenthese eingeschlossenen Worte sind ein Zusatz vom Herausgeber, den die Deutlichkeit zu fordern schien. F.

Zinnes erfolgt; die durch die Schwefelsäure in dem weißen, salzsauren Kupfer mit überschüssigem Oxyd bewirkte Vertheilung, bei welcher ein Theil des durchgängig zu 16 aufs Hundert oxydirten Kupfers, vollständig wieder hergestellt, der andere zu 25 aufs Hundert in seiner Oxydation gebrachte, und nun von der Schwefelsäure aufgelöst wird *); auch die Vertheilung, die auf gleiche Weise, nach Chenevix, durch die Phosphorsäure in dem zu 11½ aufs Hundert oxydirten Kupfer hervorgebracht wird.

Aus den bisherigen Erläuterungen, sowohl über die Kupferauflösungen, als über ihre Niederschläge, ergiebt sich: 1) daß die blauen Niederschläge Salze mit überschüssigem Oxyd sind, die weniger Säure enthalten, als die grünen Salze mit überschüssigem Oxyd. Das in ihre Zusammensetzung eingehende Wasser aber befindet sich hier in keiner andern Art der Verbindung, wie in den übrigen salzigen Körpern; 2) daß das Kupfer in seinen Verbindungen nicht auf die beiden von Proust bestimmten Oxydationsstufen eingeschränkt sey: sondern es durchläuft auch noch andere, die aber leicht auf die beiden äußersten zurückkehren. Diese seiner Meinung widersprechende Vorstellungsart ist einstimmig mit dem, was bei manchen andern Metallen, und besonders beim Zinn, Statt findet, in welchem ich vier verschiedene Zustände nachweisen kann: den, wo dessen Auflösung die des oxydirt salzsauren Quecksilbers gar nicht verändert; den, wo sie sie schwarz niederschlägt; den, wo das Oxyd grau ist; endlich den, worein das Oxyd übergeht, wenn es, durch die Einwirkung des Kali zum Theil desoxydirt, eine Art von metallischem Glanze erhält; doch behaupte ich nicht, daß jeder von diesen Zuständen eine feste Oxydationsstufe anzeige. 3) Es folgt ferner daraus, daß der weiße durch das Wasser in dem schwach oxydirten salzsauren Kupfer bewirkte Niederschlag ein schwach oxydirtes salzsaures Kupfer mit überschüssigem Oxyd sei. Dieses Salz verliert Säure durch die Einwirkung des kochenden Wassers, nach Proust; es wird gelb, und scheint mir in diesem Zustande gegen das weiße salzsaure mit überschüssigem Oxyd fast in einem ähnlichen Verhältnisse zu ste-

*) Proust, Journal de Physique, 1800.

hen, wie die blauen Salze mit überschüssigem Oxyd gegen die grünen derselben Art.

Es ist, meines Erachtens, weniger leicht, den Unterschied zwischen den blauen oder grünen, als den zwischen den farbenlosen und den braunen, Kupferauflösungen anzugeben. Auf den ersten Blick möchte man glauben, er werde gleichfalls durch eine ungleiche Oxydation bewirkt, denn die Auflösungen, worin das Kupfer am stärksten oxydirt seyn muß, wie die schwefelsauren, salpetersauren und oxydirtsalzsauren, sind beständig von blauer Farbe, und diejenigen, worin man das Metall weniger oxydirt glauben möchte, wie die salzsaure und essigsaure, sind meistens grün: allein wenn man die zuletzt erwähnten Auflösungen mit einem aus den ersten niedergeschlagenen Oxyde bereitet; so wird ihre Farbe immer noch grün. Manche Kupferauflösungen nehmen bald die eine, bald die andere dieser Farben an. Mitten in einer grünen Auflösung sieht man zuweilen blaue Krystalle sich bilden: diese Auflösungen, welches auch ihre Farbe sei, enthalten immer einen Ueberschuß an Säure.

Die Leichtigkeit, womit die Oxydation des Kupfers abwechselt, die mir den Unterschied der weißen, braunen, oder grünen Farbe in diesen Auflösungen, aber nicht den Unterschied der grünen und blauen Farbe zu bestimmen scheint, erklärt ferner die Brauchbarkeit dieses Metalls zu den Reservagen (Reserves), deren man sich bei der Kunst, Zeuge zu drucken, bedient. Unter Reservagen versteht man solche Zusammensetzungen, vermöge deren man hindern will, daß die Stellen des Zeuges, worauf man sie anbringt, in der, vermittelst des schwefelsauren Eisens und des Kalks bereiteten Indigo-Küpe, keine Farbe annehmen. Die mit unnützen Dingen mehr oder minder überladenen Recepte, die man in den Manufacturen befolgt, schreiben sämmtlich den Grünspan und die Schwefelsäure, oder das schwefelsaure Kupfer vor. Obgleich der Nutzen dieser Kupferauflösungen bei den Reservagen völlig anerkannt ist; so ist doch, da dieses Metall gewisse Färbestoffe fixirt, seine Anwendung bei den Zeugen nicht ohne Nachtheil, wenn auf das Blaufärben noch andere Färbeprozesse

folgen sollen; es wäre also wichtig gewesen, es unter diesen Umständen auf irgend eine Art ersetzen zu können. Die bekannten Eigenschaften des schwefelsauren Zinks, und vorzüglich diejenige, daß er nicht als Beizmittel wirkt, schienen ihn zu dieser Absicht tauglich zu machen, allein er entspricht ihr nur sehr unvollkommen. Wenn man in eine Indigoküpe drei Proben legt, die eine von einem Zeuge ohne alle Vorbereitung, die zweite mit schwefelsaurem Zink, die dritte mit schwefelsaurem Kupfer getränkt; so kommt die erste grün aus der Küpe, und nimmt, nach dem Auswaschen, an der Luft ein Blau an, dessen Stärke von der Kraft der Küpe, und von ihrer Verweilungszeit in derselben abhängt; die zweite kömmt ebenfalls grün heraus, aber das Waschen nimmt fast allen desoxydirten Indigo von ihrer Oberfläche fort, und sie behält nur einen leichten Anschein von blau; die dritte endlich kommt blau aus der Küpe, und wird beim Auswaschen weiß. Man sieht, daß der von dem Kalk, worin der desoxydirte Indigo sich aufgelöst befindet, zersetzte schwefelsaure Zink in der That das Zeug vor der Berührung des aufgelöseten Indigo großentheils schützen kann, aber daß dies noch vollständiger durch das schwefelsaure Kupfer erfolgt, weil sich in dem Augenblicke, wo die Zersetzung dieses Salzes vorgeht, der aus seiner Auflösung niedergeschlagene Indigo auf Kosten des Kupferoxydes oxydirt, und sich also nicht auf dem Zeuge festsetzen kann. Man sieht aus dieser Beobachtung, von welcher Wichtigkeit es ist, bei der Zubereitung der Küpen, sowohl zum Küpenblau (bleu cuvé), als zum Porzellanblau (bleu fayancé), ja kein schwefelsaures Eisen anzuwenden, das nicht völlig frei von schwefelsaurem Kupfer ist.

Proust, den sein Eifer für die Wissenschaft so strenge gegen Andere gemacht hat, wird in diesem Widerspruche, womit ich gegen ihn auftrete, keine andere Triebfeder, als die seinige, finden. Er scheint sich in seiner Behauptung geirrt zu haben: daß das ätzende oder gesättigte Kali das Kupfer-Hydrat auflöse. Bloß das gesättigte oder kohlensaure Kali besitzt diese Eigenschaft: dieses bildet mit dem Kupfer-Oxyd ein dreifaches Salz, dessen Krystallisation, Eigenschaften und Be-

standtheile, nebst ihren Verhältnißmengen, von Chenevix beschrieben sind *). Was das ätzende Kali betrifft, so hatte Vauquelin **) vor der Arbeit Proust's gezeigt, daß es das Kupferoxyd nicht aufzulösen vermöge, wenigstens auf der Oxydationsstufe nicht, worauf es sich in dem grünen salzsauren, in dem salpetersauren und schwefelsauren Kupfer befindet. Die Zerlegung des Messings hatte ihm auch Veranlassung gegeben, zu beweisen, daß die blaue und grüne Farbe dem von Natur braunen Kupferoxyd zufällig mitgetheilt werden.

Die meisten Eisenauflösungen haben mir sowohl durch Einwirkung der Alkalien, als des Wassers, oder durch von selbst erfolgten Niederschlag, Salze mit überschüssigem Oxyd geliefert. Um die Natur dieser Niederschläge sicher zu erforschen, habe ich ähnliche Verfahrungsarten, wie die schon beschriebenen, angewandt, und diese Versuche sind zu einfach, als daß ich mich bei ihren einzelnen Umständen aufhalten mag. Im Allgemeinen enthalten die Niederschläge aus stark oxydirten Auflösungen, z. B. des rothen schwefelsauren, des sehr schnell bereiteten salpetersauren, und des stark oxydirten kleesauren Eisens, gar keine, oder höchst wenige, Säure. Dagegen sind die Niederschläge aus den wenig oxydirten Auflösungen fast immer Salze mit überschüssigem Oxyd. Bei den ersten herrscht die rothe Farbe des Oxyds vor: die zweiten entfärben sich in verschiedenen Abstufungen von gelb. Das Kali entzieht diesen Salzen die Säure, und beraubt sie ihrer Farbe, indem es bei den letzten das schwarze, und bei den ersten das rothe Eisenoxyd abgeschieden zurückläßt. Man muß sich also nicht an die Farbe der Niederschläge halten, um über den Oxydationszustand des Metalls in diesen Auflösungen zu urtheilen. Bei der Verfertigung der bunten Zeuge bedient man sich, um das sogenannte rostgelb (jaune de rouille) zu erhalten, des grünen schwefelsauren, oder noch besser, des wenig oxydirten, durch die Zerlegung des essigsauren Bleies vermittelst des

*) Philos. Transactions, 1802.

**) Annales de Chimie, Tom. XXVIII.

schwefelsauren Eisens bereiteten, essigsauren Eisens. Das Salz mit überschüssigem Oxyd, welches sich auf dem Zeuge bildet, ist von einer angenehmen gelben Farbe, die durch Berührung mit den Alkalien ausbleicht, sich ins Graue zieht, und nachher an der Luft roth wird: diese Wirkung des Alkali rührt daher, daß das schwarze Oxyd, dadurch eines Theils der vorher von ihm gesättigten Säure beraubt, anfangs in seiner natürlichen Farbe erscheint, die sich in dem Maaße, wie sich das Metall durch Berührung mit der Luft oxydirt, ins Rothe zieht. Nicht also einer Desoxydation muß man, wie Roard glaubt *), den Uebergang von der gelben Farbe der Rostflecken ins Schwarze, durch die Einwirkung sehr starker Laugen beimessen.

Aus dem Vorigen sieht man, daß die Menge der vom Metall zurückgehaltenen Säure die Farbenstufen abändert, und nebst dem Oxydationszustande des Eisens, dessen Einfluß beim Gelbfärben Chaptal sowohl gezeigt hat **), zu ihrer Entstehung beiträgt.

Das von Bergmann beobachtete kleesaure Eisen ist eine kleesaure Verbindung mit überschüssigem Oxyd, worin das Oxyd schwarz ist. Wenn man die Kleesäure auf Eisenfeile einwirken läßt, so bildet sich kleesaure Verbindung mit überschüssigem Oxyd, und man erhält eine Eisen-Auflösung, die immerfort sauer bleibt, wie sehr man auch den Vorgang verlängere. Dieses gesäuerte kleesaure Eisen krystallisirt sich in rhomboidischen, abgeplatteten, an der Luft unveränderlichen Prismen. Wenn man in die Kleesäure ein aus einer wenig oxydirten Auflösung, frisch niedergeschlagenes Eisenoxyd thut; so bildet sich viel kleesaures Eisen mit überschüssigem Oxyd: und wenn man nur beinahe die zur Sättigung der Säure erforderliche Menge von Oxyd angewandt hat: so erhält man ein neutrales kleesaures Eisen, welches auflöslich ist, und dessen Krystalle aus zwei vierseitigen mit ihren Grundflächen aufeinander gesetzten Pyramiden bestehen, deren sämmtliche Spitzen abgestumpft sind. Wenn

*) Annales de Chimie, Tom. XL.

**) Mémoires de l'Institut, Tom. III.

man gesäuertes kleesaures Kali mit Eisenfeile digeriren läßt; so erhält man ein dreifaches von Roard beschriebenes Salz: wenn aber die Menge des Eisens mehr beträgt, als die für die Reagentien in dem gesäuerten kleesauren Kali empfindliche Säure, aufzulösen im Stande ist, so fährt das Eisen im Verhältniß seiner Masse fort, dem Kali Säure zu entziehen, und die Flüssigkeit giebt Zeichen von Alkalität. Wird sie durchgeseiht und abgedampft, so entzieht das freie Alkali, dessen Wirksamkeit nicht mehr durch die Einwirkung des Eisens geschwächt wird, dem aufgelöseten Metall seiner Seits Säure: es schlägt sich Eisen-Oxyd nieder, die Flüssigkeit wird neutral, und giebt beim Erkalten Krystalle von kleesaurem Kali und Eisen, die aus grünen aufeinander gepflanzten Blättchen bestehen.

Die in diesen beiden Aufsätzen gesammelten Thatsachen beweisen, unabhängig von den besondern Folgerungen, die ich aus manchen gezogen habe, die Allgemeinheit des Grundsatzes: wenn man eine metallische Verbindung zersetzt, so erfolgt eine Vertheilung der Säure nach der jedesmaligen Kräftigkeit des dazu angewandten Körpers; daher entstehen die Salze mit überschüssigem Oxyd. Die Verhältnißmengen dieser Zusammensetzungen hängen, wie bei den übrigen chemischen Erscheinungen, von der Menge der in Wechselwirkung gesetzten Stoffe und von den übrigen Umständen des Versuchs ab, durch welche zuweilen feste Verhältnisse der Bestandtheile veranlaßt werden.

Anhang.

Ueber die Pflanzenstoffe und über die thierischen Stoffe.

Die Erzeugnisse des Pflanzenreichs sind aus eben den Körpern zusammengesetzt, deren chemische Wirksamkeit wir bisher untersucht haben; vorzüglich aber aus denen, deren Ausdehnsamkeit durch die von ihnen gebildeten Verbindungen gebunden wird: diese Zusammensetzung macht sie geneigt, sich leicht zu verändern (187), nicht nur durch Einwirkung anderer Stoffe, sondern selbst durch die Wechselwirkung zwischen ihren Bestandtheilen und durch die Abänderung der Temperatur.

Indessen setzt ihre Bildung und die freiwilligen Veränderungen, die sie erleiden, weder andere Verwandtschaften noch andere Grundursachen der Wirksamkeit außer den Quellen der chemischen Erscheinungen voraus. Man muß davon desto mehr überzeugt seyn, da man Körper von pflanzenartiger Natur, z. B. die Kleesäure, das gesäuerte kleesaure Kali, die Aepfelsäure, die Essigsäure bilden kann, die durchaus den natürlichen Erzeugnissen gleich sind: dies rührt daher, weil man in einem Laboratorium keine anderen Mittel als die Natur anwendet; man vereinigt bloß die Umstände, welche die Aeußerung der in jedem Körper befindlichen Eigenschaften befördern: die Natur besitzt ihre Macht nur durch diese ewigen

Eigenschaften: die besondern Absichten, die man ihr unterlegt, die Mittel die man bei ihr voraussetzt, entfernen nur die Beobachtung der wahren Ursachen, denen man eingebildete unterschiebt, die einen desto größeren Zauber besitzen, je dunkler der Nebel ist, worein man sie hüllt.

Wenn der Chemiker die zu einem Erzeugnisse nöthigen Umstände nicht zu vereinigen vermag, wenn er sie sogar nicht sämmtlich kennt; so giebt es auch eine große Anzahl von Verbindungen, die nur durch seine Bemühung zu Stande kommen: so können der Weingeist, der Aether, das rectificirte thierische Oel, der reine Kalk, der Baryt als Erzeugnisse der Natur gar nicht vorkommen.

Selbst wenn die Ursachen dieser Erzeugnisse nicht erforscht werden können, bleibt der Chemie noch übrig, die Folge der in ihnen vorgehenden Veränderungen auszumitteln, so wie die Genealogie der Stoffe, die zu ihrer gegenseitigen Bildung dienen, und den Einfluß der Umstände, wodurch sie befördert oder gehindert werden kann: sie sucht die Aehnlichkeit zwischen diesen Gegenständen und den übrigen auf, die man genau zu zerlegen im Stande ist: sie bildet Muthmaßungen über die Mittel, die ein solches Erzeugniß hervorbringen können: sie vergleicht sie mit denen, von denen sie unter andern Umständen Gebrauch zu machen gelernt hat: so bereitet sie die ferneren Schritte der Beobachtung vor, wodurch die ersten Versuche berichtigt, weitere Spuren aufgefunden, und die Gränzen der Kunst nach und nach weiter hinaus gerückt werden müssen.

Auf diese Weise hat man die Chemie in den neuern Zeiten auf die Erscheinungen des Pflanzenreichs angewandt: schon

hat man wichtige Bestimmungen aufgefunden, die, in Vereinigung mit der eben so glücklich getriebenen Erforschung der Organisation, jenen schönen Theil der Natur-Wissenschaft bilden, den man die Pflanzen-Physiologie nennt.

Ich will einen Abriß, oder vielmehr nur einen Ueberblick, der von der Chemie über diesen noch neuen Gegenstand gewonnenen Kenntnisse geben. Es würde freilich nicht wohl möglich seyn, mich hierbei auf sicher begründete Ansichten zu beschränken, auch werde ich mich nicht in die Auseinandersetzungen einlassen, welche sie nöthig haben möchten: mein Zweck ist bloß, die Erzeugnisse des Pflanzenreichs und die dabei in Wirksamkeit gesetzten Kräfte mit den übrigen Stoffen und den übrigen Ursachen der chemischen Erscheinungen zu vergleichen. Noch muß ich das Geständniß ablegen, daß ich mich mit diesen Nachforschungen nur wenig beschäftigt habe. Der Leser mag also die geringe Anzahl der hier vorzutragenden Gedanken nur für Vorstellungsarten nehmen, die an sich als bloße Muthmaßungen und nicht als tiefere Untersuchungen des Verfassers betrachtet werden müssen.

Nach einer Skitze der Erscheinungen des Pflanzenwuchses, wobei ich bei der Keimung, als der Eröffnung der Scene anfange, werde ich zur Betrachtung der Ungleichheiten in der Zusammensetzung übergehen, wodurch die Pflanzenstoffe sich auszeichnen und zu den Veränderungen, die sie durch ihre eigene Wechselwirkung, durch die Wirksamkeit anderer Stoffe, und durch die Veränderungen der Temperatur erleiden.

Senebier und Hubert haben beobachtet, daß die Saamenkörner in dem Azotgas und im Hydrogengas nicht zu

keimen vermögen*); aber sie keimen im Oxygengas, (und alsdann erzeugt sich Kohlensäure), und eben so in der Mischung des Oxygengases, entweder mit dem Azòtgas oder mit dem Hydrogengas: in der letzten Mischung nimmt das Hydrogengas selbst Kohlenstoff auf, und verwandelt sich in oxydirtes Kohlen-Hydrogengas; so daß sich alsdann keine Kohlensäure bildet, sondern eine dreifache Verbindung von Hydrogen, Kohlenstoff und Oxygen (287).

Gough**) und Rollo***) haben gleichfalls gefunden, daß das Keimen ohne Berührung mit dem Oxygengas nicht Statt finde, und die Versuche von Woodhouse****) bestätigen diesen Satz. Die beiden ersten haben angemerkt, daß vermittelst dieser Erzeugung der Kohlensäure das keimende Getreide zuckerhaltig wird, wie man an dem Malz sieht. Gough hat insbesondere bemerkt, daß, wenn das Keimen aus Mangel an Oxygen nicht erfolgt, sich brennbares Gas und Kohlensäure aus dem angefeuchteten Saamenkorn entbinde, und daß dann das Saamenkorn in Fäulniß übergehe und so die Fähigkeit zu keimen verliere; daß dieser Erfolg desto schneller eintrete, je höher die Temperatur ist, und daß die Saamenkörner in der Geneigtheit zur Fäulniß unter einander ungleich sind, so daß dadurch die einen weit leichter als die andern die Fähigkeit des Keimens einbüßen. Beide aber haben geglaubt, dieses Oxygengas diene zum Theil zur Bildung der Kohlensäure, und zum Theil trete es als Bestandtheil in den Zuckerstoff.

---

*) Mémoires sur la germination. Physiol. végét. Tom. III.

**) Biblioth. britannique, Tom. XI.

***) Annales de Chimie. Tom. XXV.

****) Ibid. Tom. XLIII.

T. v. Saussûre hat bewiesen, daß die beim Keimen erzeugte Kohlensäure von einer Verbindung des Oxygengases herrühre, die bei der Berührung mit dem keimenden Stoff entsteht; weil der Umfang der Luft nicht merklich abgeändert wird, und weil das in der übrigen Luft nachher fehlende Oxygen demjenigen Theil gleich ist, der zur Bildung der Kohlensäure hat verwandt werden müssen *).

Es ergiebt sich hieraus, daß beim Keimen, oder beim Beginnen des Pflanzenwuchses, Kohlensäure erzeugt werde, deren Kohlenstoff von dem Saamen und deren Oxygen von der Atmosphäre herrührt, die mit ihm in Berührung seyn muß. Dadurch bildet sich in dem Saamenkorn ein Zuckerstoff, der zu den Fortschritten des Pflanzenwuchses dienlich sein muß, der aber nichts von dem in Verbindung getretenen Oxygen aufnimmt.

Einige Saamen, die Erbsen z. B. können unter dem Wasser, und ohne Berührung der Luft, zu keimen beginnen: es entwickelt sich alsdann Kohlensäure, die gänzlich aus ihnen selbst kommt; allein die Fortschritte des Keimens hören bald auf, und die Fäulniß erfolgt.

Senebier vergleicht diesen ersten Vorgang des Keimens mit der Gährung. Ich bin nicht der Meinung dieses gelehrten Naturforschers, wenn er diese Vergleichung mit der wenigen Gährung anstellt: zu dieser muß der Zuckerstoff schon gebildet

---

*) Journal de Physique, an VI, VII. — Noch vollständiger findet man alle hier erwähnten Untersuchungen des jüngeren Saussûre in der 1804 in Paris erschienenen Schrift: Recherches chimiques sur la végétation. F.

vorhanden seyn, und dieß ist so wahr, daß das Getreide nur in so fern in Gährung gerathen kann, als es zuckerhaltig durch das Keimen geworden ist, dessen verschiedene Erscheinungen vor den dadurch bewirkten Folgen vorher gehen müssen: durch die Einwirkung des Oxygengases muß sich der Saame beim Keimen seines Kohlenstoffs entledigen; durch die Einwirkung des Gährungsmittels auf den Zuckerstoff wird, wie wir in der Folge sehen werden, die Kohlensäure bei der Weingährung erzeugt.

Wenn der Saame gekeimt hat und sich die Pflanze entwickelt, so werden die Erscheinungen anders: das Licht wird der Pflanze nothwendig; ohne dasselbe wird sie bleich und der grüne Stoff wird gar nicht, oder wenigstens nur unter besonderen seltenen Umständen gebildet.

Man findet unter den Beobachtungen ungleiche Resultate über die Wirkungen, die durch den Pflanzenwuchs in der Sonne und im Schatten hervorgebracht werden; indessen scheint man einig über die Wirkung der Lichtentziehung: die Luft, worin alsdann die Pflanze wächst, wird verändert, so daß der Antheil von Oxygen darin abnimmt, wie Ingenhouß gezeigt hat; und T. Saussure hat bewiesen, daß diese Wirkung daher rühre, weil ein Theil ihres Oxygens zur Erzeugung von Kohlensäure verwandt wird, die aber unter diesen Umständen keine Zersetzung erleidet.

Man nimmt gewöhnlich an, seitdem Priestley für diese Art von Beobachtungen die Bahn gebrochen hat, daß die Luft, in welcher die Pflanze unter dem Einfluß des Lichts wächst, eine größere Verhältnißmenge von Oxygen erhalte; allein die meisten Beobachtungen darüber sind so angestellt, daß man die

Pflanzen unter Wasser hielt, und alsdann kann man den Einfluß des Lichts auf das Wasser mit der von der Pflanze herrührenden Wirkung verwechselt haben.

Rumford hat gezeigt *), daß die rohe Seide, die Baumwolle und andere Körper, im Wasser dem Lichte ausgesetzt, die Entbindung einer gewissen Menge Oxygengas wie wohl nur langsam verursachen, und vorzüglich, wenn grüne Materie und mikroskopische Thierchen erzeugt wurden: dieser letzte Umstand ist also zur Entbindung des Oxygengases hinreichend. Woodhouse wendet hiegegen ein, die Pflanzen lieferten das Oxygen in zu großer Menge, als daß man es dieser Ursache beimessen könnte; indessen ist es wahrscheinlich, daß sie wenigstens zu den Erzeugnissen mit beigetragen habe, die man, ohne an diese Quelle des Irrthums zu denken, erhielt.

Senebier hat gefunden, daß die Pflanzen, in einem vorher gekochten Wasser dem Sonnenlichte ausgesetzt, gar kein Oxygengas liefern. Die Beobachtung zeigt, daß das Oxygengas, welches sich entbindet, wenn man Pflanzen unter Wasser hält nicht der Pflanze allein zugeschrieben werden könne: allein man darf daraus noch nicht schließen, daß sich aus ihr gar keines entwickele; denn das seines Oxygens beraubte Wasser könnte dasjenige, was aus der Pflanze entbunden wird, in sich nehmen. Spalanzani hat ebenfalls bemerkt, daß die Wirkungen des Pflanzenwuchses auf die Luft anders ausfallen, wenn man die Gewächse im Wasser oder in der Luft befindlich beobachtet; er hat nur bei einigen

---

*) Philosoph. transactions, 1787.

Pflanzen eine Ausdehnung der Luft erhalten, und alsdann hatte sich gewöhnlich das Oxygen darin vermehrt *). Man hat eine Ursache dieser Ungleichheit aufgefunden und dargethan, daß die Verhältnißmenge des Oxygengases in der Luft, worin die Pflanze dem Lichte ausgesetzt wächst, allemal sich vermehrt, wenn die Luft oder das Wasser, worin sich die Pflanze befindet, Kohlensäure enthalten; daß aber unter andern Umständen, die Ergebnisse anders ausfallen.

Die wichtige Entdeckung der Zersetzung der Kohlensäure durch den Pflanzenwuchs, und der Entbindung des dadurch frei gewordenen Oxygens, rührt von Senebier her. Daraus hat man gelernt, woher der Kohlenstoff komme, der als Bestandtheil in die Pflanzen eingeht, wenn sie im Wasser wachsen, und von allen Körpern getrennt sind, die ihnen denselben unmittelbar liefern könnten. T. Saussüre hat die Umstände dieser Zersetzung durch sehr genaue, bei den Erbsen angestellte Versuche, bestimmt. Er hat gezeigt, daß die Kohlensäure zerlegt und die Verhältnißmenge des Oxygens in der Luft vermehrt werde; daß aber ohne Kohlensäure die Luft, worin die Pflanze lebt, im Lichte gar keine Veränderung erleide, und in der Dunkelheit, nach Verhältniß der sich bildenden, aber dann unzerlegt bleibenden Kohlensäure, von ihrem Oxygen verliere, so daß die Verhältnißmenge desselben alsdann abnimmt.

Man könnte aus diesen letzten Beobachtungen schließen, daß, wenn die Pflanzen sämmtlich auf einerlei Art wirksam wären, die Luft bei der Einwirkung des Lichts eine größere

*) Journal de Physique, An. VII.

Verhältnißmenge an Oxygen nur durch die Zerlegung der Kohlensäure erhalte, die sich in der Luft, oder im Wasser befindet, womit die Blätter unmittelbar in Berührung sind; allein dieser Schluß entkräftet keineswegs die durch andere Gründe erwiesene Zersetzung des Wassers.

Die Gewächse enthalten sämmtlich mehr oder weniger öhlichte und harzichte Stoffe: der färbende Theil selbst, der in den dem Licht in reinem Wasser ausgesetzten Gewächsen erzeugt wird, besitzt einen harzichten Charakter: nun enthält aber jeder öhlige und harzige Körper in seiner Zusammensetzung eine weit größere Verhältnißmenge von Hydrogen, als das Wasser, weil bei der Verbrennung eines solchen Körpers, das heißt, bei seiner neuen Verbindung mit Oxygen, zugleich etwas Wasser gebildet wird. Es muß also auch eine Zersetzung des Wassers Statt finden, um Stoffe von einem harzigen Charakter zu erzeugen, wenn sich die Pflanze ohne Beitritt anderer Körper entwickelt hat.

Saussüre hat bemerkt, daß Erbsen in eingeschloßner atmosphärischer Luft wachsen, sie mochte in ihrem natürlichen Zustande genommen, oder vorher mit Kalkwasser gewaschen seyn, ohne daß sich ihr Umfang verminderte und ihre Reinheit änderte: wenn er indessen Kalk in dem Apparate ließ; so nahm dieser Kohlensäure in sich und die Vegetation hörte auf. Er schließt hieraus, daß sich alsdann in der That ein wenig Kohlensäure bilde, ob sie gleich bei der Prüfung der Luft nicht wahrzunehmen ist, daß sie aber wieder von dem Gewächse eingesogen und zerlegt werde, und daß ohne diese fortgehende Zerlegung das Pflanzenleben nicht bestehen könne.

Anstatt aber hieraus schließen zu dürfen, daß nicht auch zu gleicher Zeit Wasser zerlegt werde, scheint diese Beobachtung selbst mir die Wasserzersetzung zu erweisen; denn die atmosphärische Luft hat ihren Zustand nicht geändert, und dennoch hat der Wachsthum jedes Pflänzchens in dem Zeitraum von 10 Tagen im Durchschnitt 8 Gran betragen, die man dem Kohlenstoffe, oder der Zersetzung der Kohlensäure, nicht zuschreiben kann, auch haben sich grüne Theile gebildet; es muß also eine Zerlegung des Wassers vorgegangen, und sein Oxygen eine Verbindung eingegangen seyn, während sein Hydrogen in eine andere überging.

Indessen ist Kohlensäure erzeugt und zerlegt worden; aber so, daß die jedesmal gebildete nur die zerlegte wieder ersetzt hat: wenn diese beiden Vorgänge nicht Statt finden können; so stirbt das Gewächs ab.

Man muß hieraus schließen, daß in dem Falle der angeführten Beobachtung die Gewichtszunahme der Pflanze besonders durch die Zerlegung des Wassers bewirkt werde; daß aber diese Zersetzung nicht Statt finde: wenn nicht zu gleicher Zeit in einem Theile des Gewächses Kohlensäure zerlegt wird, während ein anderer Theil Kohlenstoff liefert, um eben diese Säure zu erzeugen.

Es ist mir daher wahrscheinlich, daß, nach der von Fourcroy in der Encyclopédie méthodique gegebenen Erklärung, die Einwirkung des Kohlenstoffs auf das Hydrogen zu der Zerlegung des Wassers und der Kohlensäure mitwirke, und daß sie dazu nothwendig sey, wenn diese doppelte Zerlegung Statt finden soll; auf gleiche Weise zerlegt ein Schwefel-Alkali das Wasser, welches der verein-

zelten Einwirkung des Schwefels und des Alkali widerstehen würde.

Sollte wohl wirklich die Kohlensäure, welche man nur in geringer Menge im rohen Pflanzensaft (sève) antrifft, dasjenige seyn, was unmittelbar zur Erhaltung und zum Wachsthum der Pflanzen-Körper dient? Saussüre's Versuche geben hierauf eine verneinende Antwort; denn der Zweig einer Pflanze in der Erde, zeigte keinen Unterschied mit den Erbsen, die im Wasser wuchsen. Der rohe Saft (sève) erleidet vielfache Veränderungen, ehe er zu dem eigenthümlichen Safte (suc) wird, den die Blätter aufnehmen: den letzteren müßte man in dieser Hinsicht untersuchen.

Die bisherigen Beobachtungen scheinen mir also zu erweisen, daß die Kohlensäure und das Wasser, vermöge der Einwirkung des Lichts und der Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und Oxygen, beide zerlegt werden, daß diese Zerlegung in dem der Sonne ausgesetzten Blatte vollendet wird, daß sich das Oxygen oft entwickelt, zuweilen aber auch gebunden bleibt; allein noch weiß man nicht, in welchem Zustande der Verbindung die Kohlensäure und das Wasser in das Blatt gelangen, worin ihre Zerlegung vollendet wird.

Die angestellten Versuche beweisen zwar, daß die Kohlensäure zum Wachsen der Pflanzen dienen kann, und daß eine gewisse Verhältnißmenge von ihr dasselbe befördert; allein sie sind alle so angestellt, daß man die Pflanzen oder ihre Wurzeln in ganz reinem oder in einem solchen Wasser hielt, worin nichts als Kohlensäure enthalten war: man hat

auch die Wirksamkeit der atmosphärischen Luft gegen den Dünger beobachtet, und man hat gesehen, daß er Kohlensäure erzeuge; allein diese Beobachtungen beweisen nicht, daß die Wurzeln der Pflanzen, wenn sie im Erdboden wachsen, nichts weiter als Kohlensäure in sich nehmen.

Hassenfratz hatte behauptet, daß die den Pflanzenwuchs befördernden Körper dadurch zu demselben beitrügen, daß sie ihnen auflöslich gemachten Kohlenstoff lieferten, und Kirwan trat seiner Meinung bei. Auf der andern Seite suchte Senebier zu zeigen, daß die Kohlensäure allein zur Erhaltung des Pflanzenwuchses hinreiche; er hatte von der Mistjauche nachtheilige Wirkungen wahrgenommen; und hieraus zog er den Schluß, daß aller in den Gewächsen angehäufte Kohlenstoff von der Kohlensäure herrühre, die sie aus der Atmosphäre und aus dem Wasser erhalten, oder die aus dem Dünger erzeugt wird.

Dieser Schluß aber ist vielleicht zu allgemein, oder zu voreilig: mir scheinen mehrfache und strengere Versuche nöthig, um zu erweisen, daß die sämmtlichen Körper, die als Düngungsmittel den Pflanzenwuchs befördern, zu nichts weiter, als zur Erzeugung der Kohlensäure dienen: man weiß sogar, daß mehrere Färbestoffe bis über die Wurzeln hinauf in die Pflanzen eindringen, ohne ihre Beschaffenheit verloren zu haben, und daß folglich Körper, worin Kohlenstoff enthalten ist, in die Pflanzen gelangen, und ihn zur Ernährung hergeben können, ohne daß er durch den Zustand der Kohlensäure durchgegangen ist. Saussüre's angeführte Beobachtung scheint zu beweisen, daß die Kohlen-

säure, die zu den Wurzeln hat gelangen können, nicht ebendieselbe ist, die in dem Blatte zerlegt wird.

Wie sich dieß auch verhalte, so können doch Pflanzen, die neben und nach einander auf abschüssigem Erdreiche wachsen, wohin die Thiere keine Nahrungsstoffe neuer Erzeugung bringen können, und welches sogar durch das Abströmen des Regenwassers einen Theil der durch den Pflanzenwuchs gebildeten Stoffe einbüßt, ihren Kohlenstoff und Wasserstoff bloß durch die Zersetzung der Kohlensäure und des Wassers erhalten, dieselbe mag nun unmittelbar durch die Pflanzenkraft bewirkt werden, oder die anfangs vermöge derselben entstandenen Stoffe mögen in andere Verbindungen übergegangen seyn, und als Dünger für die letzte Pflanzenentwickelung, gedient haben.

Obgleich der Stickstoff als ein eigenthümlicher Bestandtheil thierischer Körper angesehen werden muß, und dazu dient, diesen ihren ausgezeichneten Charakter zu geben; so ist es doch unstreitig, daß er sich auch in manchen Theilen der Gewächse befindet, selbst wenn sie ihren Wachsthum nur der Zerlegung des Wassers und der Kohlensäure verdanken: so hat Rouelle gezeigt, daß das Satzmehl, welches durch die Einwirkung der Wärme, wenn man den ausgepreßten Kräutersaft dem Feuer aussetzt, oder auch durch die Einwirkung des Alkohols gerinnet, einen Körper enthalte, der die Eigenschaften thierischer Stoffe besitzt; aber es scheint, als wenn sich der Stickstoff besonders dann in den Pflanzen fixire, wenn sie sich ihrer Reife nahen, und daß das Licht seine Erzeugung befördere; denn nach Proust's Beobachtung enthalten die bleich gebliebenen Pflanzen weit weniger davon, als die grün gewordenen *).

*) Journ. de Phys. Tom LVI. p. 107.

Man weiß nicht, wie dieser Stickstoff in die Pflanzen hineinkommt, um ein Bestandtheil von ihnen zu werden; er kann aber mit dem Wasser hineingebracht seyn, das immer von ihm etwas aufgelöst enthält, und das in so großer Menge beim Pflanzenwuchse verschluckt wird: man scheint mir nicht befugt, ihn als einen nothwendigen Gefährten der Kohlensäure zu betrachten; diese kann gänzlich von ihm frei seyn, ob sie gleich seine Entbindung aus dem Wasser befördert, worin sie enthalhalten ist.

Aus den über die in den Pflanzen befindlichen Erden angestellten Beobachtungen geht hervor, daß sie in weit größerer Menge in den krautartigen Pflanzen, als in den holzichten und in diesen wieder reichlicher, als in den Bäumen enthalten sind: und die Versuche, die Saussüre über die Asche solcher Pflanzen angestellt hat, die auf den Gipfeln einiger Gebirge auf verschiedenem Boden gewachsen waren *), scheinen mir, nach den Verhältnissen, die er zwischen den Erden, worauf die Pflanzen gewachsen sind, und zwischen den in ihrer Asche befindlichen angetroffen hat, zum Beweise dafür zu dienen, daß die Bitter- die Alaun- nnd die Kiesel-Erde gar kein Erzeugniß der Pflanzenkraft sind, sondern von dem Boden herrühren und sich nur zufällig in den Gewächsen befinden: bloß über die Kalkerde könnte man unentschieden bleiben; indessen machen die Beobachtungen Bergmanns und Senebier's über die Menge derselben, die sogar das Regenwasser liefern kann, es wenigstens sehr wahrscheinlich, daß sie gleichfalls ein Fremdling in den Pflanzen ist; eben dieß muß besonders von

*) Journ. de Physique. Tom. LII.

dem in der Asche gefundenen Eisen und Braunstein gelten. Diese Erden können, in die Pflanzen einmal hineingebracht, sich darin vertheilen und zu den organischen Erscheinungen beitragen; allein die Kieselerde scheint in denselben nur die Wirkung einer schwächeren Verbindungskraft zu erleiden, als die übrigen, weil sie sich sammelt und eine Art von Krystallisation in dem Tabasheer bildet, wie Macie beobachtet hat *), und weil sie großen Theils nach der Oberhaut der Binsen und grasartigen Pflanzen ausgestoßen wird, wie man aus Davy's Beobachtungen sieht **).

Bei solchen Salzen, die eine mineralische Säure enthalten, ist es ebenfalls wahrscheinlich, daß sie schon als solche in die Pflanzen eingehen: man erhält die Soda reichlich aus einigen Pflanzen, die am Strande wachsen, da eben dieselben Pflanzen, wenn sie weit von salzigem Wasser aufgewachsen sind, gar keine liefern; und nach einer von Cels mir mitgetheilten Beobachtung enthalten diejenigen, die an dem nicht zu stark befeuchteten Ufer des Meeres dieselbe liefern, statt ihrer bloß salzsaures Natron, wenn sie in dem Salzwasser selbst wachsen. Diese Betrachtungen veranlassen mich zu dem Glauben, daß das Natron der Pflanzen aus dem salzsauren Natron komme, welches durch Vereinigung der Bedingungen, unter welchen seine Zerlegung sonst erfolgen kann (225), auch hier zersetzt wird.

Das Kali befindet sich weit allgemeiner in den Pflanzen, aber man weiß noch nichts von seinem Ursprunge. In Sauſ-

*) Philosoph. Transactions. 1791.

**) Journ. of Nicholson. 1789.

süre's Beobachtungen findet man es bemerkenswerth, daß das Kali in größerer Verhältnißmenge sich in der Asche solcher Gewächse befand, die in einem kalkigen Erdreich gewachsen waren; von der andern Seite enthalten die krautartigen Pflanzen es reichlicher, als Pflanzen von einem sehr dichten Gewebe. Bis bestimmtere Beobachtungen etwas Näheres lehren, bin ich geneigt, zu glauben, daß das Kali kein Erzeugniß der Pflanzenkraft sey, weil alle Erscheinungen der Vegetation zeigen, daß ihre Erfolge nur von langsam wirkenden Ursachen und von solchen Kräften herrühren, die mit einander beinahe im Gleichgewicht stehen, so daß eine geringe Erniedrigung der Temperatur zu ihrer Hemmung hinreicht, und daß man also von ihr keine Erzeugnisse erwarten dürfe, bei denen durchgreifende Thätigkeiten vorauszusetzen sind.

Ein Theil der Materien beim gewöhnlichen Pflanzenwuchs muß aus der Erde herrühren, und in die Zusammensetzung des rohen Saftes (sève) eintreten; allein dieser, so wie man ihn aus den Bäumen erhält, ist schon einmal durchgearbeitet. Man verdankt Vauquelin sehr merkwürdige Beobachtungen über diesen Saft *): er hat darin essigsaures Kali und essigsauren Kalk gefunden, und bei einigen Bäumen einen Ueberfluß von Essigsäure; aber dieses vorzüglich in dem Safte, der zuerst aufsteigt: der nachfolgende enthält davon nichts oder weit weniger, und man kann vermuthen, da er diese Stoffe im Erdboden fand, daß sie, eben so wie die andern Salze, aus der Erde herrühren und durch die fortgehende Thätigkeit des Pflanzenwuchses zerstört werden; indessen haben ihm die mancherlei

*) Journ. de physique, an VII.

Baumsäfte andere Stoffe dargeboten, die man nur als ein Erzeugniß der Pflanzenthätigkeit ansehen kann: so hat ihm der Saft einiger Bäume Gerbestoff und Gallus-Säure geliefert; der Birkensaft enthält eine ziemlich beträchtliche Menge Zuckerstoff, allein weder Gerbestoff, noch Gallus-Säure; alle Säfte aber besitzen mehr oder weniger von einer Substanz, die Ammonium liefert und Stickstoff enthält.

Der rohe Saft (sève) hat einen bestimmtern Charakter angenommen, wenn er den eigenthümlichen Saft (suc) bildet, wie z. B. der Terpentin: der eigenthümliche Saft findet sich selten im Stamme, außer in der Rinde, oder in dem daran gränzenden Theile; er besitzt gewöhnlich einen bestimmten Charakter in den Blättern, in den Früchten und in andern Theilen der Pflanze: er folgt nicht der Richtung des rohen Saftes; „denn wenn man einem Kirschbaum einen „Theil der Rinde nimmt, so läuft der schleimichte Saft (mu„cilage) durch den obern Theil des Schnittes heraus, und „wenn man einen Einschnittt in einen Tannenzweig macht, so „kommt der Terpentin aus demjenigen Theile hervor, der dem „dünnen Ende am nächsten liegt, selbst wenn der Zweig gegen „die Erde gebeugt wird *).“

So verändern sich die Säfte, welche die Pflanzen durchdringen, bei ihrem Fortgange in ihren Eigenschaften, während sie sich in den verschiedenen Theilen des Stammes der Blätter und der Früchte vertheilen.

Diese Veränderungen entstehen

1) aus der Wechselwirkung solcher Stoffe, die von Na-

*) Physiologie végétale. Tom. II.

tur ausdehnsame Bestandtheile in sich enthalten, und daher durch die geringsten Ursachen abgeändert werden: sie werden in dem Maße beständiger, als sie zu einer Verbindung gelangen, worin die Bestandtheile ihre gegenseitige Einwirkung kräftig äußern und eine verhältnißmäßige Verdichtung erlangen können; dadurch bilden sich Stoffe, die ein eigenthümliches Daseyn erhalten und sich zuweilen völlig von den übrigen trennen: daher rührt es, daß der holzicht gewordene Stamm nur durch geschmeidigere Verlängerungen an seiner Oberfläche oder an seinen Enden wächst, daß Gummi-Arten oder Harze ausschwitzen, und daß sich die Säuren oder ihre Verbindungen in einigen Theilen festsetzen.

Die Stoffe also, die ein Bestreben zur Annahme des festen Zustandes besitzen und die nahe daran sind, als selbstständige Verbindungen zu bestehen, müssen eben dadurch zu ihrer Bildung angeregt werden, und die Bestandtheile haben eine Neigung zum Hervorbringen solcher Verbindungen, worin die wechselseitige Verdichtung am größten wird.

2) Aus der Thätigkeit der Organe, die besonders zu den vorgehenden Umänderungen beiträgt, wenn dieselben auf einen kleinen Raum beschränkt sind: so nehmen die Säfte z. B. an dem Stiele der Blätter und an dem Stiele der Früchte ganz andere Eigenschaften an; darauf beruht die Nutzbarkeit des Pfropfens.

Obgleich die Thätigkeit der Organe im Dunkeln liegt, und bis jetzt wenige Versuche angestellt sind, die zu einer Kenntniß darüber führen könnten, worin sie bestehe; so kann man doch einige Muthmaßungen darüber hegen und ihre Wirkungen mit solchen vergleichen, deren Ursache bisher bekannt ist.

Man kann bemerken, daß die festen Körper so auf die tropfbaren einwirken, daß sie den in Auflösung befindlichen Stoffen ihren eignen Zustand mitzutheilen streben, da die tropfbaren hingegen darnach trachten, die Tropfbarkeit solcher Flüssigkeiten zu erhalten, die zu Beibehaltung dieses Zustandes die meiste Anlage besitzen (29).

Wenn diese Kraft schon beträchtliche Wirkung in den Haarröhrchen hervorbringt, wie viel größer müssen sie nicht in äußerst kleinen und höchst vervielfachten Gefäßen seyn, besonders noch, wenn diese aus Massentheilchen bestehen, die wenig Zähigkeit besitzen, so daß die gegenseitige Verwandtschaft in ihrem Streben zur Verbindung nur einen geringen Widerstand findet.

Die Säfte, welche die Gefäße durchlaufen, bestehen selbst aus Stoffen, die in ihrer Zusammensetzung sehr veränderlich sind, und gewöhnlich enthalten sie einige, deren Auflösung nur unvollständig ist, so daß sie milchicht werden, oder daß man darin mit dem Mikroskop Theile entdecken kann, die von den übrigen abgesondert scheinen: nun setzen diese nur schwach in der Auflösung gehaltenen Theilchen den Kräften, die ihre Umänderung zu bewirken trachten, nur einen geringen Widerstand entgegen, und wir werden ein auffallendes Beispiel dieser Thätigkeit bei den Erscheinungen der Gährung finden.

Diese Thätigkeit der festen Theile unterstützt die Anlage, welche die Bestandtheile einer Verbindung besitzen, sich in solchen Verhältnißmengen zu vereinigen, worin ihre Wechselwirkung die stärkste Verdichtung hervorbringt, so wie der Einfluß des Lichts und der Luft, die in einigen Theilen Statt finden, während andere desselben beraubt sind.

Das Saamenkorn fängt also damit an, vermittelst der Einwirkung der Luft sich zum Theil des Kohlenstoffes zu entledigen, der die Wechselwirkung zwischen den beiden Stoffen hinderte, woraus er vorzüglich zusammengesetzt ist *): so erzeugt sich eine Art von Zuckerstoff, der, weil er auflöslich geworden ist, auf die Uranfänge der Pflanzenbildung (rudiments végétaux) einwirken kann: diese Einwirkung ist sowohl auf diese als auf den schleimigen Theil gerichtet; die Mitwirkung des Lichts wird nothwendig; es bildet sich fortwährend Kohlensäure, die sich hernach gegenseitig mit dem Wasser zerlegt: das Oxygen, der Kohlenstoff, das Hydrogen und das Azot vertheilen sich so, daß oft einer dieser Bestandtheile in einem Erzeugnisse vorherrscht, während ein anderer eine andere Zusammensetzung charakterisirt: einige Stoffe im Gegentheil bilden sich so, daß sie zwischen ihren Bestandtheilen ein Gleichgewicht der Kräfte, oder einen neutralen Zustand, erhalten.

Die in den Früchten vorgehenden Veränderungen sind von der Vegetation unabhängig **): Ingenhouß hat beobachtet, daß sie die Luft verschlechtern; sie bringen Kohlensäure hervor, selbst wenn sie dem Licht ausgesetzt sind.

---

*) Das Saamenkorn muß sich eines Theils seines Kohlenstoffs entledigen, damit der übrige Kohlenstoff und das Hydrogen, woraus es besteht, in diejenige wechselseitige Einwirkung treten könne, wodurch die Erscheinungen des Keimens bewirkt werden. F.

**) Dieß kann nur so viel heißen: in den Früchten ereignen sich eigenthümliche Veränderungen, wozu sie des Mitwirkens der ganzen Pflanze nicht bedürfen. Daß es sich wirklich so verhalte, beweist sehr deutlich das Nachreifen der Früchte, wenn sie noch unreif vom Stamme getrennt werden. F.

Die in ihnen vorgehende Veränderung scheint also derjenigen ähnlich, die in dem Saamen das Keimen bewirkt: sie verlieren einen Theil ihres Kohlenstoffs und dadurch wird ihr durch die Pflanzenthätigkeit gebildeter strenger Saft zuckerhaltig. Auch die verwelkenden Blätter und Blumenblätter bilden Kohlensäure; aber alsdann geht eine andere Art von Zerlegung vor.

Die Erzeugnisse der Pflanzenthätigkeit unterscheiden sich von einander durch die Bestandtheile, woraus sie zusammengesetzt sind, durch deren Verhältnißmengen und durch die vorherrschenden Eigenschaften, welche diese behalten und ihnen mittheilen können. In einigen geben die Eigenschaften des Oxygens ihnen ihren Charakter; dieß sind die Säuren: in andern thun es die Eigenschaften des Hydrogens, wie bei den Oehlen und Harzen: andere verdanken ihre charakteristischen Eigenschaften dem Azot; sie nähern sich dadurch den thierischen Stoffen, und faulen wie diese: manche befinden sich in einem Zustande der Verbindung, worin man keinen ihrer Bestandtheile als vorherrschend wahrnehmen kann, so daß sie darin beinahe in einer vollständigen Sättigung befindlich scheinen: zu der letzten Klasse gehören die gummiartigen Stoffe, das Satzmehl, und der Zucker.

Keiner dieser Stoffe, die man, nach ihren größern oder geringern Ungleichheiten, in mancherlei Unterabtheilungen bringen kann, besteht ohne Vereinigung des Oxygens, Hydrogens und Kohlenstoffs; und einige darunter, wie der Zucker, das Satzmehl und das Gummi enthalten kein Azot: dieses befindet sich aber in größerer oder in geringerer Verhältnißmenge in den übrigen, und selbst in einigen Säuren: wir haben gesehen,

daß die Weinsteinsäure es enthalte (327) und aus Proust's Beobachtungen ergiebt sich, daß eine gewisse Menge davon auch in der Essigsäure vorhanden sey *).

Man kann aus den charakteristischen Eigenschaften eines Pflanzenstoffs nicht mit Sicherheit schließen, daß er eine größere Verhältnißmenge eines Bestandtheils enthalte, als ein anderer, worin sich die Eigenschaften der Bestandtheile in einem Zustande der Sättigung befinden; denn wenn z. B. das Hydrogen in gewisser Menge vorhanden ist, so bewirkt es eine weit stärkere Sättigung des Oxygens, als der Kohlenstoff, wie man aus der Vergleichung der Kohlensäure mit dem Wasser sieht (262).

Es ist schwer, über die Ergebnisse der bisherigen Zerlegungen der Pflanzenstoffe ein sicheres Urtheil zu fällen: es wäre sehr zu wünschen, daß die Chemiker ihre Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand mit eben der Sorgfalt richteten, wodurch es ihnen gelungen ist, die Zusammensetzung der Mineralien zu bestimmen. Der Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff kann genau angegeben werden; in Ansehung des Oxygens und Hydrogens ist die Unsicherheit schwerer zu vermeiden.

Der Zucker enthält, nach Lavoisier, 64 Theile Oxygen, 28 Kohlenstoff und 8 Hydrogen: bei dieser Angabe hat er den Kohlenstoff aus der Acht gelassen, der zur Zusammensetzung der Kohlensäure und des oxydirten Kohlen-Hydrogens gehört, die sich bei der Zerlegung des Zuckers entbinden; mit Rücksicht darauf habe ich gefunden, daß man den Kohlenstoff beinahe auf 33 Hunderttheile rechnen müsse: allein da die Kohle Hy-

*) Journ. de physique. Tom. LVI.

drogen enthält, so kann man, wie mich dünkt, Lavoisier's Angabe nur für eine hinreichende Annäherung annehmen. Fourcroy und Vauquelin haben gefunden, daß 100 Theile Gummi 23,08 Kohlenstoff, 11,54 Wasserstoff und 65,38 Sauerstoff enthalten *): sie rechnen an, auf 100 Theile Kleesäure 77 Theile Oxygen, 13 Kohlenstoff und 10 Hydrogen **); aber über diese letzte Zerlegung werde ich mir einige Zweifel vorzubringen erlauben.

Der Zucker muß, beim Uebergange in den Zustand einer Säure, durch die Einwirkung der Salpetersäure einen Theil seines Hydrogens verlieren; denn das Hydrogen verbindet sich vorzugsweise mit dem Oxygen, besonders wenn die Verbindung nicht den ausdehnsamen Zustand annimmt, wie man dieß leicht bei der Einwirkung der oxydirten Salzsäure gewahr wird, die bei dem Zucker die Wirkungen eines schwachen Verbrennens hervorbringt: aber der Zucker enthält, nach Lavoisier's Zerlegung, die sie annehmen, und deren Resultate mir der Wahrheit sehr nahe zu kommen scheinen, nicht mehr als 8 Hunderttheile Hydrogen.

Wie sich dieß auch verhalten mag, so sieht man immer aus der angeführten Zerlegung, daß die weniger kräftigen Säuren, wie die Kleesäure, keine größere Menge Hydro-

*) Système des Con. chim. Tom. VII. — In Wolfs Auszug Th. III. finde ich in dem Abschnitt vom Gummi dieses Verhältniß nicht angegeben. Dagegen wird es in desselben Wörterbuch als ein von Cadet bestimmtes Verhältniß angeführt. Th. II. S. 541. F.

**) Wolfs Auszug aus Fourcroy. Th. II. S. 261.

gen*) enthalten dürfen, als Zucker und Gummi, obgleich diese gar keine Eigenschaft einer Säure besitzen.

Man kann die Festigkeit oder Weichheit, die Auflöslichkeit oder Unauflöslichkeit in den Pflanzenkörpern nicht aus ihren Bestandtheilen ableiten, weil die Verdichtung, die ihre ausdehnsamen Bestandtheile erleiden, nach den Verhältnißmengen zu veränderlich ist, als daß ihre Anlagen in dieser Hinsicht dadurch verändert werden könnten.

So ist eine größere Menge von Erde nicht die Ursache von größerer Festigkeit; die krautartigen Pflanzen geben weit mehr Asche, als das harte Holz. Eben so wenig entspricht die Menge von Kohlenstoff der größeren Härte: die Holzarten liefern nur etwa ein Fünftheil ihres Gewichts an Kohlenstoff**), da vom Zucker und Gummi weit mehr und von den Galläpfeln sogar mehr als der dritte Theil ihres Gewichts als Kohle zurückbleibt. Chaptal bemerkt, daß das Satzmehl, wenn man es mit Salpetersäure kocht, Eigenschaften annehme, wodurch es sich den holzartigen Theilen nähert; daß das Zellgewebe, welches in den Pflanzen unmittelbar von der Oberhaut bedeckt wird, durch die Einwirkung der Luft einen holzichten Charakter bekomme, und daß die Bäume, wenn man sie von ihrer Rinde entkleidet, eine große Härte erlangen***); und er schreibt die unter diesen Umständen entstehende größere Festigkeit der

---

*) Im Original steht, ohne Zweifel durch einen Druckfehler, Oxygen. F.

**) Proust, Journ. de phys. an VIII. — Elem. de l'art de la Teinture. Tom. I.

***) Elemens de Chimie. Tom. II.

Verbindung mit dem Oxygen zu. Jameson hat diese Muthmaßungen durch die Wirkungen bestätigt, welche die schwache Salpetersäure in dem Satzmehl hervorbringt *). In der That liefert auch das Holz viel Säure bei seiner Destillation. Diese Oxydation hat Aehnlichkeit mit der Oxydation des Indigo, der durch Verbindung mit dem Oxygen unauflöslich wird, und sich durch die Alkalien auflösen läßt, sobald ihm jener entzogen ist.

Die unter dem Namen der Extracte zusammengefaßten Stoffe erleiden schnelle Veränderungen durch die Einwirkung der Luft, oder des Wassers, oder des Weingeists, oder durch die Wärme, wenn man ihre Auflösung derselben aussetzt, wie man aus Fourcroy's vortrefflicher Zerlegung der Fieberrinde sieht **). Alle diese Mittel bewirken leicht Abscheidungen und neue Verbindungen, die vorher nicht vorhanden waren; so daß man nur mit vieler Umsicht aus den durch ihre Hülfe erhaltenen Produkten darauf schließen darf, welches der natürliche Zustand des untersuchten Körpers gewesen sey.

Die flüchtigen Oehle nehmen durch Einwirkung der Luft die Eigenschaft der Harze an, und verlieren ihre Flüchtigkeit, weil sich entweder Oxygen mit ihnen verbindet, oder vorzüglich, weil sich der am wenigsten gebunden gehaltene Theil des Hydrogens abscheidet und Wasser bildet. Zwischen manchen Stoffen aber entsteht eine eigne lebhafte Wirksamkeit, die plötzlich ihre Eigenschaften verändert und die eine besondere Aufmerksamkeit verdient, weil sie sowohl über die Wechselwirkungen der

*) Bibl. britannique. Tom. VIII.

**) Annales de Chimie, Tom. VIII. et IX.

der Pflanzenstoffe, selbst unter andern Umständen, als über das Verfahren bei einem für die Gesellschaft vorzüglich nützlichen Gewerbe größere Aufklärung verspricht: ich meine die weinichte Gährung.

Die Theorie dieser Gährung muß bestimmen, was für Stoffe zu ihrem Entstehen erforderlich sind, was für Ergebnisse aus der gegenseitigen Einwirkung dieser Stoffe zum Vorschein kommen, und worin dieselbe bestehe.

Die Chemiker beschränkten sich lange auf die bloßen äußern Erscheinungen der weinichten Gährung: sie nahmen bloß eine innere Bewegung in ihr wahr, wodurch die groben Theile verdünnt und zerrieben, der Wärmestoff daraus entbunden und der Zustand des Phlogistons darin verändert würde: sie übersahen das erste, was vor allen Schlüssen vorhergehen mußte, die Bestimmung der Stoffe, durch deren gegenseitige Einwirkung die Gährung entsteht; oder, wenn sie ein Gährungsmittel annahmen, oder diese Vorstellung wohl gar mißbrauchten, so erblickten sie in diesem Zwischenmittel bloß die Erregungs-Ursach der innern Bewegung, seine Natur aber ließen sie unbestimmt.

Die Fortschritte der Methode leiteten auf die Untersuchung, was für ein Stoff auf den Zuckerstoff, den man in jeder in diese Gährung gerathenden Masse antrifft, einwirken müsse: die Versuche schienen dahin zu deuten, es sey eine Säure; auf diese Meinung wurden Henri und Bullion geleitet. Der letztere indessen sah ein, daß ein anderer Zwischenstoff nöthig sey, dessen Natur er aber nicht kannte.

Fabroni erhielt einen im Jahr 1785 von der ökonomi-

schen Akademie in Florenz ausgesetzten Preis. Er zeigte *): daß der aus den Trauben gepreßte Saft einen Bodensatz fallen lasse; daß dieser Bodensatz den fünften Theil von dem Umfange der Flüssigkeit einnehme; daß er sich aber, wenn die Gährung vollendet ist, um ein Drittheil, seinem Umfange nach, verringert finde: daß bei einer niedrigen Temperatur der Saft vollkommen klar werde, indem sich dieser Bodensatz senkt; doch behalte er noch etwas davon aufgelöst und könne bei der schicklichen Temperatur von neuem in Gährung kommen.

Es ist ihm gelungen, durch wiederholtes Filtriren durch starkes und feines Papier diesen Bodensatz vollständig abzuscheiden; allein er erzählt, daß er ihn vorher etwas klebriger zu machen gesucht habe, indem er ihn einige Augenblicke lang einer starken Hitze aussetzte. Der so zubereitete Most kann in keine Gährung gerathen, aber der Bodensatz, mit einem gährungsfähigen Stoffe gemischt, bringt darin Gährung hervor.

Wenn man (rohen) Most aufs Feuer bringt und er kommt kaum bis zur mittleren Wärme zwischen dem gefrierenden und siedenden Wasser, so wird er zu einer Art von fast geronnener Masse, und der Bodensatz trennt sich unter der Gestalt des Schaums.

Andere Versuche Fabroni's beweisen, daß der Kleber des Waizens, wenn man ihn entweder in den seines Bodensatzes beraubten Most, oder in eine künstliche Zubereitung bringt, eben denselben Erfolg, wie der Bodensatz des Mostes hervorbringe, außer daß die Gährung langsamer erfolgt und eine höhere Temperatur nebst der Beihülfe des Weinsteins erfodert:

*) De l'art de faire du vin, par Fabroni.

er zeigt, daß die Blätter*) und ihr Saft ebenfalls dazu dienen können, weil sich darin ein dem Kleber ähnlicher Stoff, aber in tropfbarem Zustande, befindet, wie Hilaire Rouelle ewiesen hat: er hat ferner bemerkt, daß auch die Fliederblüthe, nach dem Verhältniß eben desselben in ihr enthaltenen Stoffs, die Gährung zu erregen im Stande sey.

„Was besonders zum Beweise dafür dient", sagt Fabroni, „daß die lebhafte Bewegung der Gährung von diesem „thierischen Pflanzenstoffe herkomme, ist der Umstand, daß er „der Hauptbestandtheil in dem Schaume des gährenden Weines und Biers ist; er ist also ein Stoff, dem das Vermögen „beiwohnt, die Körper, womit man ihn mischt, in lebhafte „Gährung zu bringen: man findet im Plinius, setzt er hinzu, „daß diese Eigenschaft den Alten nicht unbekannt war."

Fabroni fand diese Eigenschaft, die Gährung zu erregen, nicht in dem Tischlerleim, noch in dem Eisweiß, noch in dem unauflöslichen Theile der thierischen Fiber.

Vor Fabroni's Arbeit befindet sich eine anatomische Untersuchung der Weinbeeren, worin er zeigt, daß sie aus verschiedenen durch Häute von einander getrennten Flüssigkeiten besteht; daß sich vorzüglich in den Zellen, die zwischen dem Mittelpunkt und der Schaale liegen, der Zuckerstoff befindet; daß sich darin zuweilen kleine Zuckerkrystalle bilden, und daß der thierische Pflanzenstoff besonders in den Häuten seinen Sitz hat: es folgt aus dieser wichtigen Bemerkung, daß der Saft der Weintrauben — und Fabroni dehnt es auch auf die übri-

*) Klaproths u. Wolffs chem. Wörterb. Th. 3. S. 132 f.

gen Früchte aus — nicht eher in Gährung gerathen könne, bis man durch Druck und Reibung die Stoffe, deren Wechselwirkung die Gährung hervorbringt, unter einander gebracht und gemischt hat.

Fabroni's Werk ist durchwebt mit einer Menge von Betrachtungen, die aus der Voraussetzung des Phlogistons hergenommen sind; dieß hindert ihn, die Folgerungen aus seinen Beobachtungen in ihrer Einfachheit abzuleiten; daher bemühte er sich doch, die Thätigkeit einer Säure mit ins Spiel zu ziehn, die zuweilen wohl ein nützliches Wirkungsmittel seyn kann, die aber nicht nothwendig ist, oder deren eigene Wirkung man wenigstens besonders in Anschlag bringen muß. Dieser vortreffliche Naturforscher hat seine Vorstellungen in einem Aufsatze berichtigt, den er während seines Aufenthalts zu Paris der philomathischen Gesellschaft vorgelegt und wovon uns Fourcroy einen Auszug geschenkt hat *).

Man sieht aus diesem Auszuge, daß Fabroni nicht mehr die Säure als ein unentbehrliches Erforderniß der Gährung ansieht, und daß er seine Erklärungen mehr vereinfacht hat: „der Zuckerstoff ist der zur weinichten Gährung nothwen„dige Bestandtheil, er zerlegt sich dabei; er gährt nur durch „Hülfe eines andern Stoffs, der auf ihn einzuwirken, und „eine ausdehnsame Flüssigkeit daraus zu entbinden vermag.“

„Der Stoff, wodurch der Zucker bei der weinichten Gäh„rung zerlegt wird, ist der thierische Pflanzenstoff: er hat sei„nen Sitz in eigenen Bläschen, sowohl in der Traube, wie im „Getreide: beim Zerquetschen der Traube mischt man diesen

*) Annales de Chimie, Tom. XXXI.

„klebrigen Stoff mit dem Zucker eben so, als wenn man eine „Säure und ein kohlensaures Salz in ein Gefäß gösse; sobald „beide Stoffe mit einander in Berührung kommen, so fängt „das Aufbrausen oder die Gährung darin an, wie dieses bei „vielen andern chemischen Arbeiten Statt findet.“ — — —

„Wenn sich diese Stoffe im tropfbaren Zustande befinden, „so wirft sich der Kohlenstoff des Klebers auf das Oxygen des „Zuckers, verbrennt damit, und entbindet sich als Gas: der „Zucker, zum Theil desoxydirt, bildet eine neue Art von „Verbindung mit dem Hydrogen und Azot.“

Thenard hat ähnliche Beobachtungen über den Saft der Johannisbeeren, der Kirschen, und mehrerer Früchte angestellt, so daß man als ausgemacht annehmen kann: 1) daß die aus den Früchten gepreßten Säfte, die in die weinichte Gährung gerathen können, einen zuckerhaltigen und einen thierischen Pflanzenstoff enthalten; 2) daß diese Stoffe in der Frucht, worin sie sich befinden, von einander gertrennt sind; 3) daß mit ihrer wechselseitigen Einwirkung, sobald sie durch das Auspressen einander genähert und gemischt werden, die Erscheinungen der Gährung beginnen. Hier entstehen aber verschiedene Fragen: ist dieser thierische Pflanzenstoff, der zum Gährungsmittel dient, stets von gleicher Art? Muß er sich aufgelöst befinden, um seine Wirksamkeit zu äußern? Kann ein anderer Stoff, z. B. der Weinstein, diese Wirksamkeit befördern? Aus Fabroni's und Thenard's Versuchen folgt, daß der in den gährungsfähigen Säften enthaltene thierische Pflanzenstoff den Hefen ähnlich ist, die sich von dem gährenden Wein und Bier abscheiden; allein der erste hat gezeigt, daß auch der Kleber des Getreides die Gährung er-

regen kann, ob sie gleich dann langsamer vor sich geht, und eine höhere Temperatur erfodert: ich habe die Gährung in einer Mischung von Zucker und Kleber durch Zusatz von ein wenig Weinstein erzeugt: so daß der Kleber, obgleich weniger vollkommen, einerlei Verrichtung mit den Hefen übernehmen kann; auch scheint mir diese Ungleichheit nur von einem stärkeren Aneinanderhängen der Theile herzurühren, die bei seiner Einwirkung auf andere Körper hinderlich ist, und bei der Anwendung eines Klebers, dessen Zähigkeit durch beginnende Fäulniß geschwächt war, habe ich die Gährung leichter erfolgen gesehen. Die chemische Zerlegung sowohl, wie die Anlage zur Fäulniß, zeigen zwischen dem Kleber und den Hefen keine bedeutende Verschiedenheit; indessen hat Hilaire Rouelle aus den Hefen bei dem Anfange der Destillation ein wenig Säure, aus dem Kleber aber keine erhalten *). Diese Ungleichheit muß man einem Theil Stärke zuschreiben, die sich mit dem thierischen Pflanzenstoff abgeschieden haben mag; denn er hat keine Säure aus dem angewendeten Kleber der Kräutersäfte erhalten, und Fabroni hat gefunden, daß man sich dieser Säfte statt der Hefen bedienen könne.

Der Gährungsstoff ist also ein thierischer Pflanzenstoff, oder ein solcher, der in seiner Zusammensetzung den thierischen ähnlich ist, aber er kann in seinen Eigenschaften einige Ungleichheiten an sich haben, die ihn zur Beförderung der Gährung mehr oder weniger geschickt machen.

Seguin, der eine große Reihe von Versuchen vorzüglich in der Absicht unternommen hat, die mancherlei Gewerbe,

---

*) Tableau de l'Analyse chimique.

die sich mit der Gährung beschäftigen, zu vervollkommnen, hat die Bemerkung gemacht, daß die mit heißem Wasser digerirten Hefen eine Auflösung bildeten, die nachher die Eigenschaft besaß, mit dem Zucker zu gähren, da der aus den Früchten gezogene Gährungsstoff durch eben diese Wärme gerinnt. Hefen, die ich 10 Minuten lang mit Wasser kochen ließ, gohren mit dem Zucker, aber weit langsamer, als in ihrem natürlichen Zustande; eben so verhält es sich mit denen, die mit Weingeist digerirt waren: die stark ausgetrockneten endlich gohren ebenfalls, aber noch weit langsamer, so daß dieser Stoff selbst Abänderungen erleiden kann, wonach sich seine Eigenschaften als Gährungsmittel ändern.

Eben so verhält es sich mit dem zuckerartigen Stoffe, ob man ihn gleich immer als Zucker betrachtet. Hefen und Zucker müssen, wie ein Paar Gattungsbegriffe, für die beiden in der Gährung thätigen Stoffe angesehen werden, eben so wie Säure und Alkali, ungeachtet ihrer mancherlei Arten bei der Theorie der salzigen Verbindungen. Proust behauptet sogar, daß zwischen dem durch Krystallisation aus dem Traubensafte gewonnenen, und zwischen dem gewöhnlichen Zucker eine Verschiedenheit Statt finde*); solche Ungleichheiten müssen wieder Ungleichheiten in dem Erzeugnisse der Gährung bewirken: der Zuckerstoff in der Würze des Biers ist nur in seinen allgemeinen Eigenschaften dem im Weinmost ähnlich.

Wenn man, nachdem die Gährung des Zuckers und der Hefen lebhaft geworden ist, die Flüssigkeit durchseihet, so läuft sie klar durch, und die Gährung hört auf, oder wird un-

*) Journal de Physique, Tom. LVI.

terbrochen; sie beginnt sogleich wieder, wenn man zu dem Gährungsstoffe von neuem zuckerhaltige Auflösung hinzusetzt. Die durchgeseihete Flüssigkeit indessen trübt sich mit der Zeit ein wenig: sie bildet einen kleinen Bodensatz, und es erfolgt allmählig darin eine schwache Gährung; hieraus ergiebt sich, daß der nicht aufgelöste Theil des Gährungsmittels die stärkste Wirksamkeit äußert. In der That muß der bis zur Durchsichtigkeit aufgelöste Theil in eine innigere Verbindung getreten seyn, die eine Veränderung seines Zustandes hindert, oder sie langsam und zögernd macht, da sich sonst die weinichte Gährung durch lebhafte und unruhige Bewegung auszeichnet. Man möchte glauben, daß die erwähnte Auflösung des Gährungsstoffes von der Wirksamkeit des Zuckers herrühre; allein Seguin hat sich davon versichert, daß das bloße über dem Gährungsmittel gestandene Wasser, wenn man es wieder abgegossen hat, und Zucker darin auflöst, eben dieselbe Wirkung hervorbringt, als wenn man eine Mischung von Zucker und Gährungsstoff durchseiht, worin beide beisammen gewesen sind; so daß das Wasser allein eben so viel von dem Gährungsstoff auflöst, als wenn in ihm zugleich Zucker aufgelöst ist.

Mehrere Versuche von Fabroni und von Bullion scheinen zu beweisen, daß der Weinstein die Gährung befördere; da er aber dazu nicht unentbehrlich ist, so wirkt er wahrscheinlich nur auf den thierischen Pflanzenstoff. Man weiß, daß die Pflanzensäuren den Kleber aufzulösen vermögen, und der gesäuerte Weinstein scheint diese Eigenschaft in besondern Grade zu besitzen. Der Kleber, mit Zucker und Wasser gemischt, zeigte mir nur zweifelhafte Spuren von Gährung: da ich aber zu diesem Gemisch ein Fünftheil Weinstein von

dem Gewichte des Klebers hinzuthat, so wurde die Flüssigkeit weinicht: doch ging die Gährung weit langsamer vor sich, und bedurfte einer weit höheren Temperatur, als eine durch Hefen bewirkte. Obgleich also noch Versuche dazu nöthig sind, die Gränze der Nützlichkeit des Weinsteins zu bestimmen, so ist es doch wahrscheinlich, daß er die Unauflöslichkeit des Gährungsmittels zu vermindern dient. Tragen vielleicht die Traubenkämme durch den Weinstein, oder eine andere Säure, oder durch den klebrichten Theil zur Gährung bei?

Wenn bei einer hinlänglichen Temperatur der Gährungs- und der Zuckerstoff — durch Auspressen bei den Trauben, durch Quetschen oder Zermalmung bei den übrigen Früchten — untereinander gemengt sind: so bemerkt man fast augenblicklich eine durch ihre Wechselwirkung entstandene innere Bewegung: das entbundene kohlensaure Gas bringt die Flüssigkeit in Unruhe, und mit Recht vergleicht Fabroni diese Erscheinung mit dem Aufbrausen; Ursach und Wirkung sind bei beiden gleich: der Zuckerstoff verliert seinen süßen Geschmack, die Flüssigkeit nimmt ein geringeres Eigengewicht an, und wird weinicht: die festen Theile werden durch die innere Bewegung, und durch die sich an sie anhängenden Bläschen der Kohlensäure, unter der Gestalt des Schaums, nach der Oberfläche hinaufgeworfen: hier befindet sich ein großer Theil des Gährungsstoffes, und wenn man den Schaum hinwegnimmt, so kann die Gährung aufhören, ehe der Zuckerstoff durchgegohren ist: ein Mittel, die Gährung, wenn sie nachläßt, wieder aufzuregen, besteht darin, daß man alles von neuem durch einander rührt.

Wenn sich die Lebhaftigkeit der Gährung verloren hat, so wird die vorher trübe Flüssigkeit klar, und die ungleichartigen

Theile setzen sich ab; dieser Bodensatz besteht großentheils aus überflüssigem Gährungsstoff.

Indessen erleidet der klar gewordene Wein fortdauernd eine weit langsamere Veränderung, die zuweilen Jahre lang anhält: dadurch verbessern sich seine Eigenschaften bis auf einen gewissen Punkt, und er wird geistiger. Während dieser langsamen Wirksamkeit setzt sich ebenfalls noch Gährungsstoff ab, der großentheils Hefen bildet; vermuthlich, weil der bisher tropfbar gewesene Gährungsstoff durch die Einwirkung der geistiger gewordenen Flüssigkeit gerinnt: denn daß die allmählich abgesetzten Hefen großentheils von dem thierischen Pflanzenstoffe herkommen, beweist ihre Zerlegung; Rouelle hat daraus viel Ammonium erhalten, und Proust vergleicht sie ebenfalls mit den thierischen Stoffen.

Wir haben oben angemerkt, daß bei dem Durchseihen einer Mischung von Zücker und Hefen, ihre vorher lebhafte Gährung unterbrochen wird, daß aber in der Folge von neuem eine langsame und schwache Gährung eintritt. Es scheint daher sowohl bei dieser künstlichen Gährung, wie bei der im Traubenmost vorgehenden, derjenige ganze Theil der Gährung, dem man vorzugsweise diesen Namen giebt, und der vor dem Klarwerden vorhergeht, von der Einwirkung des unaufgelöst gebliebenen Gährungsstoffes herzurühren, so daß der trübe Zustand eine unerläßliche Bedingung bei den gährungsfähigen Säften ist.

Lavoisier hat über die Erzeugnisse der Gährung aus Zucker und Hefen, mit seiner gewöhnlichen Genauigkeit Versuche angestellt. Es ergiebt sich daraus, daß 100 Gewichtstheile Zucker nur ungefähr $\frac{1}{72}$ Hefen verbrauchen, das Wasser

nicht mit gerechnet, welches nicht zu ihrer Mischung gehört; daß etwas über 35 Theile Kohlensäure erzeugt werden; daß man vermittelst der Destillation aus der weinichten Flüssigkeit beinahe 58 Theile Weingeist erhält, und daß etwas über zwei Theile Essigsäure, die sich während der Gährung gebildet hat, nebst vier Theilen Extract übrig bleiben. Ohne Zweifel müssen diese Erzeugnisse nach den Verschiedenheiten des zuckerhaltigen Körpers ungleich ausfallen; sie sind aber hinreichend, um eine genaue Vorstellung von der Gährung zu geben.

Lavoisier glaubte anfänglich, die Bildung des Weingeistes rühre von einer Zersetzung des Wassers her; allein seine Zerlegung des Zuckers zeigte ihm, daß dessen 0,64 Oxygen hinreichen, die Erzeugung der Kohlensäure und der Essigsäure zu erklären, die bei der weinichten Gährung Statt findet. In der That müssen eben durch die Entbindung des Kohlenstoffs und Oxygens, wie Chaptal bemerkt *), wenn das Hydrogen unverändert bleibt, „die auszeichnenden Eigenschaften dieses Bestandtheils vorherrschend werden, und die gährungsfähige Masse muß zu einem Punkte gelangen, wo sie den „Charakter einer brennbaren Flüssigkeit annimmt“.

Der bei der Destillation des Weins zurückgebliebene Extrakt liefert bei seiner Destillation eine dem Essig verwandte Säure, die, bei der Sättigung mit Kalk, Ammoniumdämpfe von sich giebt: die Essigsäure selbst enthält Stickstoff als Bestandtheil; man findet also in diesen Erzeugnissen, wenigstens zum Theil, den Stickstoff des Gährungsmittels.

Das Gährungsmittel scheint auf den Zucker anfangs durch

*) Elémens de Chimie, Tom. I.

die Neigung einzuwirken, womit ein Theil seines Kohlenstoffs zur Verbindung mit dem Oxygen hinstrebt. Thenard hat beobachtet, daß die Hefen das Oxygen, womit man sie in Berührung bringt, gern einsaugen: eben so verhält es sich mit dem Kleber, dessen Farbe dadurch bald verändert und dunkler wird.

Wenn die weinichte Gährung vollendet ist, oder ihrem Ende nahe kommt, so bleibt noch Gährungsstoff aufgelöst; aber dieser äußert nun eine verschiedene Wirkung: er bringt eine neue Veränderung hervor, die wir sogleich untersuchen wollen, er verwandelt, besonders bei einer gewissen Erhöhung der Temperatur, den Wein in Essig, und hierzu trägt selbst der zu Boden gefallene Gährungsstoff bei.

Diese fernere Einwirkung des Gährungsmittels erklärt es, warum man die Weine, die man aufbewahren will, sorgfältig abklären muß, denn dadurch scheidet man den Gährungsstoff ab, dessen fortdauernde Wirksamkeit nachtheilig seyn würde; wahrscheinlich besteht die Nützlichkeit des Schwefelns darin, daß dieser auflösliche Stoff des Gährungsmittels dadurch zum Gerinnen gebracht wird.

Die bisherigen Bemerkungen zeigen, daß unsere über die Gährung erworbenen Kenntnisse uns in den Stand setzen, die Kunst der Weinbereitung auf eben so bestimmte Grundsätze zu bringen, wie irgend eine andere: sie verbreiten vielleicht einiges Licht über die vortrefflichen von Chaptal darüber gegebenen Vorschriften *).

---

*) De l'Art de faire les Vins. Annales de Chimie, Tom. XXXVI.

In einem gegebenen Most ist eine gewisse Verhältnißmenge von Gährungs- und von Zuckerstoff nothwendig. Gewöhnlich fehlt es in gewissem Maaße an dem letzten; dann kann man ihn durch Zusatz von Zucker, oder irgend einem zuckerhaltigen Körper, vermehren. Man kann auch einen Theil des Gährungsstoffes abscheiden, allein wahrscheinlich ist in den Weinen, die süß oder fade bleiben, desselben schon zu wenig: der Schaum ist also keinesweges ein unnützer Auswurf, er enthält vielmehr einen nothwendigen Bestandtheil, der unter manchen Umständen eher vermehrt, als vermindert werden sollte: je mehr man die Berührung zwischen ihm und dem zuckerhaltigen Körper befördert, desto größere Thätigkeit bringt man in die Gährung. Den Bodensatz muß man sorgfältig abscheiden, sobald der Wein auf die verlangte Stufe gekommen ist; aber man muß die Abscheidung niemals vor diesem Zeitpunkte vornehmen, seine über diesen Punkt verlängerte Wirkung aber würde schädlich seyn. Man weiß noch nicht, worin die Wirkungen des Weinsteins bestehen, selbst nicht, ob er sich bei der Gährung erzeuge, so wie sich die Essigsäure dabei bildet. Ist auch die Aepfelsäure, wovon man in einigen Weinen etwas antrifft, ein Erzeugniß der Gährung, oder war sie schon in dem Traubensafte vorhanden? Die Verhältnißmenge des Wassers läßt sich durch Abdampfung des Mostes verringern.

Ich habe bisher vorausgesetzt, daß die weinichten Flüssigkeiten die in ihnen vorgehenden Veränderungen nur vermöge des in ihnen enthaltenen Zuckerstoffes erleiden; allein mag nun dieser Stoff vielleicht von sehr mannichfacher Zusammensetzung seyn, oder mag er sich in zwei Theile trennen, deren einer mit dem Satzmehl, und der andere mit dem Zucker verwandte Ei-

genschaften besitzt, genug, an den meisten Weinen zeigen sich Eigenschaften, die das Vorhandenseyn dieser beiden Körper voraussetzen, oder sich dadurch erklären lassen.

Wenn der Wein bis auf eine gewisse Stufe der langsamen Gährung gelangt ist, so wird er oft sauer, und verwandelt sich in Essig: Erhöhung der Temperatur und Berührung mit der Luft, deren Oxygen dabei verschluckt wird, befördern diese Veränderung. Einige zuckerhaltige oder edle Weine sind ihr indessen, nach Chaptal's Beobachtung, nicht ausgesetzt; manche andere hingegen erleiden sie sehr leicht. Diese Verschiedenheit scheint zu beweisen, daß einige Weine von einem Moste herrühren, der nur Zuckerstoff enthält, da hingegen der Most, welcher säurungsfähige Weine liefert, noch einen mehr zur Essiggährung geneigten Körper enthalten muß.

Bei dem Anfange der Essig-Gährung trübt sich die weinichte Flüssigkeit und klärt sich am Ende durch einen Bodensatz auf, der großen Theils von einer neuen Abscheidung des Gährungs-Stoffes herrührt. Es scheint daher, daß der in Auflösung gerathene Gährungs-Stoff die Weingährung so lange erzeuge, als hinlänglicher Zuckerstoff vorhanden ist, daß er aber, bei herannahender Erschöpfung desselben, eine schwächere und gewöhnlich einer höhern Temperatur bedürftige Einwirkung auf einen andern Bestandtheil äußere, der mit dem Satzmehl verwandt ist, und daß er alsdann Essigsäure erzeuge.

Das während der Essig-Gährung, nach Rosier's Beobachtung, verschluckte Oxygen kann zur Zersetzung der weinichten Verbindung dienen, indem es sich entweder mit dem Hydrogen verbindet, oder es tritt auch unmittelbar in die Essigsäure: nach der Veränderung des Weins indessen zu urtheilen, den

man mit der Luft in Berührung läßt, wirkt er mehr auf die erste, als auf die zweite Art. Die Erzeugung der Essigsäure aber rührt nicht immer von diesen beiden Ursachen her: sie bildet sich zuweilen auch während der weinichten Gährung des Zuckers und der Hefen, selbst ohne Berührung mit der Luft: in diesem Fall kann sie von einem Theil Satzmehl herrühren, welchen die Hefen immer enthalten. Dieser Gegenstand bedarf aber noch einer weitern Aufklärung.

Parmentier, Deyeux und Vauquelin haben das saure Wasser der Stärke-Fabrikanten untersucht, worin die Erzeugnisse der Gährung in dem sich selbst und der Einwirkung des Wassers überlassenen Mehl enthalten sind: sie haben daraus ein wenig Weingeist, nebst einer ziemlich beträchtlichen Menge Essigsäure bekommen, und Vauquelin hat ein klein wenig Ammonium und phosphorsauren Kalk darin gefunden.*).

Es ist natürlich, die geringe Menge von Alkohol dem wenigen im Mehl enthaltenen Zuckerstoffe zuzuschreiben: das Ammonium und der phosphorsaure Kalk sind unstreitig Erzeugnisse der Fäulniß in einem Theile des Klebers.

Vauquelin bemerkt, daß man nicht die sämmtliche vor der Bereitung vorhandene Stärke durch dieselbe gewinne, und daß ein Theil von ihr durch die Entstehung des Essigs nothwendig zerstört werden müsse: der Kleber und der den Weingeist erzeugende Stoff können durch ihre Fäulniß oder durch ihre weinichte Gährung nur in sehr geringem Maaße zu der Menge der sich bildenden Essigsäure beitragen.

Ich habe ein Gemenge von Kleber und Stärke, beide

---

*) Annales de Chimie, Tom. XXXVIII.

sorgfältig gewaschen, mit einer gewissen Menge Wasser einer etwas hohen Temperatur ausgesetzt: es bildete sich sehr bald Essigsäure ohne Spur von geistiger Flüssigkeit; bald aber wurde die Säure zum Theil durch entstehendes Ammonium gesättigt, so daß also der Kleber schnell in Fäulniß überging.

Die bisherigen Bemerkungen scheinen mir zu erweisen, daß die Essiggährung vorzüglich von der Einwirkung des Klebers, oder eines ihm ähnlichen Stoffes, auf das Satzmehl oder auf einen ihm verwandten Körper herrühre, ob sich gleich auch durch die weinichte Gährung, oder durch die Einwirkung des Oxygens auf den Wein, ein wenig Essig bilden kann.

Die Brodgährung hat mit der Essiggährung viele Aehnlichkeit; sie geht zwischen dem Kleber und dem Satzmehl vor, die sich einander nahe genug befinden, um wechselseitig auf sich einwirken zu können; ich habe mich davon versichert, daß sich viel Kohlensäure dabei entbindet. Die Hefen beschleunigen diese Gährung, weil sie schwächer zusammenhängen, als der Kleber: der Sauerteig bewirkt ein Gleiches, weil die in ihm begonnene Gährung ebenfalls den Zusammenhang zwischen seinen Theilen schwächt, und ihn zur Aeußerung seiner Wirksamkeit vorbereitet: dadurch kann er zum Gährungsmittel für die saure Gährung zuckerhaltiger Körper dienen: durch seine Säuerlichkeit kann er diesen Erfolg befördern, indem sie die Unauflöslichkeit des Klebers ein wenig verringert. Da die Wechselwirkung bei dieser Gährung schwächer ist, so bedarf sie eines höheren Wärmegrades, als die weinichte. Nach ihrem Fortschreiten vermag man nicht mehr, den Kleber von der Stärke zu trennen; und mit der Zeit geht die Brodgährung völlig in die Essiggährung über. Das Getreide kann also, nach

dem

dem Zustande des darin enthaltenen Klebers und Stärkemehls, mancherlei Veränderungen erleiden. Bleiben sie in einem Zustand von Trennung, so geht der Kleber durch Feuchtigkeit in Fäulniß über, und der Saame verliert die Fähigkeit zu keimen: werden sie aber unter einander gebracht, so entsteht in ihnen die Brodgährung oder Essiggährung; besonders, wenn man durch einen mehr verdünnten Kleber ihre gegenseitige Einwirkung erleichtert. Soll aber die Stärke der weinichten Gährung fähig werden, so muß sie vorher einen Theil ihres Kohlenstoffes absetzen, und dadurch die Eigenschaften eines zuckerhaltigen Körpers bekommen; daher fängt man die Bereitung des Biers mit dem Keimen an. In den Säften der süßen Früchte findet sich der Zuckerstoff schon fertig; sie können daher unmittelbar in die weinichte Gährung übergehen.

Die Chemiker sind über das Daseyn des Alkohols im Weine getheilt. Einige sehen ihn als schon völlig darin gebildet an, und andere betrachten den Wein nur als eine Flüssigkeit mit der Anlage, ihn bei der Einwirkung der Wärme hervorzubringen.

Wenn man den Rückstand der Destillation durch die in die Vorlage übergegangene Flüssigkeit auflöst, so erhält man eine ganz andere Flüssigkeit, als den dazu genommenen Wein: auch könnte sich der Weingeist, wenn er schon völlig gebildet vorhanden wäre, bei einer geringeren Hitze daraus erheben, als zum Sieden des Wassers nöthig ist, weil sein eigener Siedepunkt bei 66 Grad des Reaumurschen Thermometers liegt; er würde bloß eine Menge Wasser mit sich fortreißen, die ungefähr der Spannung in demselben entspräche. Die früher (Th. I. §. 244, 245) von mir erwähnte Verrückung des Siedepunkts kann nicht viel zur Wirkung beitragen; man

würde vom ersten Anfange an, bei geringer Wärme, Alkohol erhalten, wie man ihn aus solchem Weine bekommt, dem man Alkohol oder Brandtwein zugesetzt hat.

Der Alkohol scheint mir also noch nicht ein selbstständiges Daseyn in dem Weine zu haben, ob sich gleich ein wenig von ihm in den edeln und alten Weinen finden mag; sondern man muß den Wein, wie mich dünkt — den Weinstein und die übrigen Säuren darin abgerechnet — als eine gleichförmige Mischung ansehen, worin, nach Chaptal's Meinung, das Hydrogen durch seine Eigenschaften vorherrschend ist. Die Wärme reitzt diesen ausdehnsamen Grundstoff zur Entbindung: da aber seine Ausdehnsamkeit mit der Verwandtschaft, die ihn in der Verbindung zurückhält, im Gleichgewichte steht; so erfolgt nach dem Verhältnisse dieser beiden Kräfte eine Vertheilung der Bestandtheile, und es geht beim Destilliren eine Flüssigkeit über, worin die Eigenschaften des Wasserstoffs viel vorherrschender geworden sind, während die übrigen weniger flüchtigen Grundtheile zurückbleiben und den Extract bilden: eine zweite Destillation der geistigen Flüssigkeit trennt das Wasser davon, das nur durch eine schwache Verwandtschaft an den Alkohol gebunden ist.

Selbst wenn der Extract von einer aus Zucker und Hefen gebildeten Flüssigkeit herrührt, enthält er, wie ich oben angeführt habe, Essigsäure in sich, und liefert durch die Destillation ein saures Produkt: wenn man aber zu dieser dem Essig ähnlichen Säure Kalk hinzusetzt, so entwickeln sich Ammonium-Dämpfe: die Essigsäure enthält selbst Stickstoff als Bestandtheil, wie Proust gezeigt hat*): es folgt hieraus, daß die

*) Journ. de Physique. Tom. LVI.

bei diesem Vorgange übrigbleibende Kohle ihn ebenfalls enthalten müsse; denn ein Kohle stickstoffhaltiger Körper kann Blausäure bilden, und Proust hat bemerkt, daß dieselbe in dem Rückstande von der Destillation des essigsauren Kali enthalten sey.

Der Alkohol erleidet durch Einwirkung mancher Säuren eine Umbildung, wodurch neue Eigenschaften entstehen: er geht in den Aether-Zustand über.

Da die Salzsäure den Aether nicht anders zu bilden vermag, als wenn sie sich in manchen Verbindungen befindet, worin man sie als oxydirt annahm; so hatte man geglaubt, das Oxygen müsse in den Aether als Bestandtheil eintreten, und der Alkohol ihn aus einer Säure an sich nehmen, um in den Aether-Zustand überzugehen: man wurde in dieser Meinung durch die Voraussetzung bestärkt, daß sich die Essigsäure, die einen Aether zu bilden vermag, von der essichten Säure durch ein Uebermaaß an Oxygen unterscheide.

Fourcroy und Vauquelin haben uns mit wichtigen Beobachtungen bereichert, über die Einwirkung, welche die Schwefelsäure sowohl auf die Pflanzentheile und thierischen Körper, als auf den Alkohol*) und auf die Erzeugung des Aethers äußert.

Sie haben beobachtet, daß diese Säure daraus einen kohlichten Stoff abscheidet, daß zugleich ihre Concentration abnimmt und daß folglich Wasser erzeugt wird: sie erklären durch diese Einwirkung die Umänderung des Alkohols in Aether. Das

**) Annales de Chimie. Tom. XXIII. — Klaproths und Wolffs chem. Wörterb. im Art. Schwefeläther.

Oxygen und das Hydrogen des Alkohols werden veranlaßt, Wasser zu bilden, und ein Theil der Kohle wird abgeschieden, so daß der Alkohol sich, nach ihrem Urtheil, von dem Aether darin unterscheidet, daß der erste mehr Kohlenstoff, weniger Hydrogen und Oxygen enthält, und daß das milde Oehl, welches auf seine Erzeugung folgt, zu dem Aether beinahe in demselben Verhältnisse stehet, wie der Alkohol zu diesem: sie zeigen, daß die Aetherbildung vor der Bildung der schweflichten Säure vorhergeht, und daß folglich die Schwefelsäure nicht durch abgegebenes Oxygen dazu beitragen kann.

Ich werde mir über diese lichtvolle Theorie einige Bemerkungen erlauben.

1) Es wird durch die Einwirkung der Schwefelsäure nicht Kohle abgeschieden, sondern ein harzichter oder bituminöser Stoff, der, gutgewaschen, bei der Destillation eine Säure und ein Oehl liefert.

2) Die Erzeugung einer Säure scheint nicht immer zu erfolgen: ich habe keine gefunden, da ich die Schwefelsäure auf Zucker einwirken ließ. Ist diese Säure concentrirt, so entsteht schweflichte Säure: ist sie hinreichend verdünnt, so sieht man nichts weiter als die Abscheidung des schwarzen Stoffs, ohne irgend einen Geruch nach Essigsäure.

Es ereignet sich hier also, was man allgemein bei der Einwirkung einer Flüssigkeit auf jeden Körper bemerkt, der in seiner Zusammensetzung leicht veränderlich ist. Die Schwefelsäure sucht sich mit allem zu vereinigen, was den tropfbaren Zustand annehmen kann; auf diese Weise veranlaßt sie die Bildung des Wassers: von der andern Seite erzeugt sich ein fester Körper mit solchen Verhältnißmengen seiner Bestandtheile, daß

der am meisten zur Festigkeit geneigte darin vorherrscht. Diese Erscheinung ist der Trennung des unauflöslichen und auflöslichen schwefelsauren Quecksilbers, vermittelst des Wassers, ähnlich (387).

Wenn bei dieser Abscheidung ein Ueberschuß von Oxygen in dem auflöslichen Theile vorhanden ist, so kann er eine auflösliche Säure bilden; allein ihre Bildung ist kein nothwendiger Erfolg von der Einwirkung der Schwefelsäure, weil der mit dieser Säure behandelte Zucker gar nichts von dem Geruche zeigt, wodurch sich die Essigsäure, wie wenig auch immer davon erzeugt seyn möchte, verrathen haben müßte.

Wenden wir diese Betrachtungen auf die Umbildung des Alkohols in Aether an, so sehen wir, daß dabei eine Abscheidung eines harzichten Stoffes und eine Wassererzeugung erfolgt; es muß also im Alkohol viel Hydrogen enthalten seyn: und was für eine Rolle wird dieses spielen? Es muß, vermöge seiner durch die Wärme noch erhöhten Ausdehnsamkeit, sich von der Masse zu trennen, und eine Verbindung von entgegengesetzter Zusammensetzung als die sich abscheidende feste Substanz zu bilden suchen, eine solche Verbindung nemlich, in welcher das Hydrogen vorherrscht; und dieses ist der Aether. Hieraus folgt, daß der Aether verhältnißmäßig weit mehr Hydrogen und weit weniger Oxygen enthalten müsse, als der Alkohol; meine Kollegen indessen nehmen eine größere Menge Oxygen darin an.

Läßt man Alkohol durch eine glühende Röhre gehen, so entbindet sich Kohlen-Hydrogen-Gas von sehr geringem Eigengewicht; aber es geht eine saure Flüssigkeit über, worin man folglich einen Ueberschuß von Oxygen antrifft: verfährt

man mit dem Aether auf gleiche Weise; so entbindet sich ebenfalls Kohlen-Hydrogen-Gas von größerem Eigengewicht als das vorige, das aber, nach der Beobachtung der holländischen Chemiker, in gleichen Gewicht-Theilen eben dieselben Mengen von Kohlenstoff und Oxygen, wie jenes enthält *): in diesem Gase befindet sich gar keine Kohlensäure, und es bildet sich hier auch keine saure Flüssigkeit, wie bei der Zerstörung des Alkohols.

Bei der Zerlegung des Alkohols durch oxydirte Salzsäure erhält man als Rückstand einen Körper, der mit dem durch gleiches Verfahren aus dem Zucker erhaltenen einige Aehnlichkeit hat **); der Aether aber scheint sich durch das gleiche Verfahren gänzlich in Wasser zu verwandeln, und läßt nur ein wenig dickes Oehl zurück ***).

Befände sich eine bedeutendere Verhältnißmenge Oxygen in dem Aether, so müßte sie seiner größern Brennbarkeit, und wegen der starken Einwirkung, die dasselbe äußert, auch seiner specifischen Leichtigkeit Abbruch thun.

Wenn gleich die letzteren Versuche nicht mit der Sorgfalt angestellt sind, die zu einer genauen Vergleichung zwischen dem Alkohol und Aether erfoderlich seyn würde, so unterstützen sie doch die Anzeigen der Theorie für die Behauptung, daß der Aether weniger Oxygen enthalte, als der Alkohol ****).

---

*) Journal de Physique, an II.

**) Mémoires de l'Académie, 1785.

***) Mémoires de l'Académie, 1785. Tom. II.

****) Berthollet's theoretische Vermuthungen erhalten eine sehr wichtige Bestätigung durch die neuesten von dem jüngern Saussüre unternommenen Zerlegungsversuche über den Alko-

Mit der Bildung des milden Oehls erfolgt zugleich die Erzeugung der schweflichten Säure, woraus man sieht, daß es weniger Hydrogen und mehr Oxygen als der Aether enthält.

Fourcroy und Vauquelin behaupten, mit dem Aether zugleich bilde sich Essigsäure; Pelletier hat sie nicht wahrgenommen, eben so wenig wie Proust *). Man kann daher dieses Ergebniß als zweifelhaft ansehen; es wäre aber nicht unwichtig, darüber ins Klare zu kommen; denn die Bildung der Essigsäure würde beweisen, daß Stickstoff in dem Alkohol enthalten sey: eben dieses gilt von der Säure, die beim Durchgange des Alkohols durch eine glühende Röhre entsteht.

Bei der Bildung des Salpeter-Aethers wird, wie die Chemiker wissen, Essigsäure erzeugt; hier findet man aber in der Salpetersäure die Quelle des in die Zusammensetzung getretenen Stickstoffs. Bei diesem Vorgange entsteht ein eigenes Gas, das Pelletier bemerkt hatte, und das die Holländischen Chemiker zerlegt haben: dieses Gas ist entzündbar, es ist im Wasser auflöslich, es verbindet sich mit den Alkalien. Es besteht aus dem Aether und aus dem Salpeter-Gase, die beide für sich bestehen, aber doch eine Verbindung bilden, die gemeinsame Eigenschaften an sich hat, bis eine höhere Verwandtschaft sie wieder trennt. Dies ist ein neues Beispiel von einem brennbaren Gase, das eine beträchtliche Menge Oxygen

---

hol, und über den Aether. Man vergleiche Wolff's Uebersetzung von Thomson's Chemie, Th. V. S. 296 ff. Berl. 1811. F.

*) Journal de Physique, an II.

enthält. Man muß bei der Erzeugung des Salpeter-Aethers die Entbindung dieses Gases verhüten, weil es einen Theil des Aethers mit sich nimmt.

Die Ursachen der Aether-Erzeugung geben darüber Aufschluß, warum einige Säuren ihn nicht hervorzubringen im Stande sind. Pelletier hat keinen Aether mit der Phosphorsäure und mit der Arseniksäure erhalten können, weil diese Säuren zu schwach auf das Wasser einwirken. Die Essigsäure muß sich zu diesem Behuf in dem Zustande befinden, worin man sie unter dem Namen des radicalen Weinessigs kennet, weil sie nur in diesem Zustande hinlänglich wasserfrei ist. Die Salzsäure muß mit einem stark oxydirten Metalle verbunden seyn, weil sie alsdann, wasserfrei und sehr concentrirt, eine starke Einwirkung auf das Wasser äußert, wie Adet in Ansehung des rauchenden, salzsauren Zinnes gezeigt hat (393).

Bei der Destillation eines Pflanzenkörpers erfolgen noch andere Abscheidungen, und es entstehen andere Verbindungen, nach der jedesmaligen Zusammensetzung der destillirten Stoffe, nach der Temperatur, und nach den übrigen Umständen, die auf die Erfolge der chemischen Wirksamkeit Einfluß haben können. Ein flüchtiges Oehl wird bei einer mäßigen Wärme zu einem noch flüchtigern Oehl und zu einem Harze: das erste giebt, bei einer höhern Temperatur, Kohlen-Hydrogen-Gas und Kohlensäure: ein beträchtlicher Theil Kohle bleibt im festen Zustande zurück: das Harz liefert, auf gleiche Weise behandelt, eben dieselben Erzeugnisse, aber in andern Verhältnissen; es läßt eine weit größere Menge von Kohle zurück.

Die Erzeugnisse ändern sich nach der Zusammensetzung der festen Körper, eben so wie ihre Eigenschaften. Die fixen Oehle scheinen mehr Oxygen und weniger Kohlenstoff zu enthalten: bei einer größern Verhältnißmenge von Oxygen gehen sie in den Zustand von Talg und Wachs über: sie geben bei ihrer Zerlegung mehr Säure.

Diejenigen Stoffe, die vieles Oxygen enthalten, liefern bei ihrer Zerlegung oxydirtes Kohlen-Hydrogen. Die luftförmigen Erzeugnisse ändern sich, wie Lavoisier bemerkt, nach der schnellern oder langsamern Einwirkung der Hitze, weil das Wasser im ersten Falle zersetzt werden, und im zweiten vor erlittener Zersetzung bei der Destillation übergehen kann.

Der in einigen Pflanzenstoffen befindliche Stickstoff tritt mit dem Hydrogen in eine innigere Verbindung, und bildet Ammonium, zuweilen sogar Blausäure. Die Kohle hält einen Theil des Stickstoffs zurück: und die unzerleglichen Salze bleiben mit ihr vermengt.

Alle diese Veränderungen entstehen: 1) von der Verwandtschaft, welche dahin strebt, die verschiedenen vorhandenen Bestandtheile zu vereinigen, und sie, nach ihrer Festigkeit oder ihrer Ausdehnsamkeit, als einzelne Verbindungen darzustellen; diese Verbindungen aber werden bestimmt, theils durch die Verhältnißmengen, worin die Wechselwirkung ihrer Bestandtheile am kräftigsten ist, theils durch die Temperatur; 2) von der Wechselwirkung der zusammengesetzten Stoffe selbst, welche dahin strebt, sie gemeinschaftlich in einen tropfbaren Zustand zu versetzen, oder solche Theile, die, vermöge ihrer Anla-

ge zum festen, oder zum ausdehnsamen Zustande, ungleich sind, davon auszuscheiden.

Wenn die Anwendungen der Chemie auf die Zusammensetzung der Pflanzenstoffe, auf ihre Erzeugung, und auf ihre Wechselwirkung, noch viele Unbestimmtheiten darbieten; wenn die Theorie sich darauf einschränken muß, über manche Gegenstände nur Muthmaßungen aufzustellen, deren Begründung erst aus einer weitern Reihe von Nachforschungen hervorgehen kann, oder wenn es sogar eine gewisse Anzahl von Gegenständen giebt, über welche man nichts weiter, als unsichre Vorstellungsarten, wird erreichen können, wie viel größere Schwierigkeiten bieten sich dar, sobald man die Eigenschaften der thierischen Stoffe in ihren Verhältnissen gegen ihre Bestandtheile, und gegen die Veränderungen, die sie nach und nach erleiden, ausmitteln will!

In die Verbindungen der thierischen Stoffe tritt eine größere Anzahl von Bestandtheilen. Der Stickstoff, wovon die Pflanzenstoffe zuweilen nichts, zuweilen doch nur wenig enthalten, ist ein nothwendiger Bestandtheil in den thierischen: Schwefel und Phosphor scheinen sich in allen zu befinden: sämmtlich enthalten sie beträchtliche Mengen Hydrogen. Daher sind sie, wofern sie nicht eine Festigkeit besitzen, die ihnen ihren Zustand zu sichern vermag, äußerst wandelbar, und zu Veränderungen sehr geneigt; um desto mehr, da sie in ihre Zusammensetzung nur wenig Oxygen aufnehmen, das durch seine kräftige Wirksamkeit der Zusammensetzung mehr Beharrlichkeit verschaffen könnte.

Die Schwierigkeit der Anwendung theoretischer Grundsätze wird weit größer, wenn man seine Aufmerksamkeit auf die

Erscheinungen des lebenden Thieres richtet. Hier entstehen ununterbrochen Veränderungen und neue Verbindungen, theils durch das Athemholen, welches den thierischen Körper in einer erhöhten Temperatur hält, theils durch den Umlauf der Säfte, welcher unaufhörlich neue Berührungen hervorbringt, zwischen ungleichen und in ihrer Zusammensetzung wandelbaren Stoffen, in ebenfalls ungleichen Gefäßen, deren Wirksamkeit immerdar zugleich durch die Eigenschaften des Lebens bestimmt wird. Bei Erwägung dieser Schwierigkeiten muß man nothwendig über die Voreiligkeit erstaunen, womit manche sich beeifern, von allen Erscheinungen des lebenden Thieres chemische Erklärungen zu geben.

Von der andern Seite behaupten berühmte Physiologen, die Erscheinungen des lebenden Körpers wären ganz unabhängig von den physischen Gesetzen, und rührten allein von einer Lebenskraft her, von welcher sie bei allen ihren Erklärungen einen unbestimmten Gebrauch machen: das Blut selbst und die übrigen Flüssigkeiten sind, nach ihnen, mit dieser Kraft versehen, und hängen in allen ihren Veränderungen von ihr ab: man möchte sagen, die belebten Stoffe besitzen keine Schwere und kein Streben zur Verbindung mehr, und die stärksten chemischen Mittel verlieren ihre ganze Gewalt bei einem Stoffe, der durch diese Kraft beherrscht wird.

Ohne Zweifel muß man alles besonders in Anschlag bringen, was von der Lebenskraft abhängt, von welcher man bestimmte Erscheinungen wahrnimmt, z. B. diejenigen, die von der Sensibilität, von der thierischen und von der organischen Contractibilität herrühren.

Die Beobachtung dieser Wirkungen, die Kenntniß der sie hervorbringenden Organe, ihrer Vertheilungen, ihrer Verhältnisse unter einander, und ihrer besondern Affectionen, selbst die Veränderungen, die dadurch in der Wechselwirkung der festen und flüssigen Theile entstehen können, machen den Gegenstand für eine Reihe von Untersuchungen aus, die man mit denen nicht verwechseln muß, deren Gegenstand in den übrigen physischen Erscheinungen liegt; allein daraus muß man nicht schließen, daß man auf die physischen Ursachen, die auf die leblosen Stoffe einwirken, bei physiologischen Untersuchungen keine Rücksicht nehmen dürfe. Wirkt nicht das Licht auf das Auge, seinen Eigenschaften gemäß? Bringen nicht die Schwingungen der Luft im Ohr Eindrücke hervor, deren Veränderungen bestimmt sind, durch die Veränderungen jener? Lösen die Salpetersäure und das Kali einen lebenden Theil nicht eben so auf, als wenn er des Lebens beraubt wäre? Sind der phosphorsaure Kalk in den Knochen, die Phosphorsäure und die Phosphorsalze im Harn, nicht Verbindungen, deren Bestandtheile, unabhängig von der Vitalität, unter der Herrschaft der Verwandtschaft stehen? — Es scheint mir daher, daß die in dem lebenden Thiere nach und nach entstehenden Verbindungen ebenfalls ein Erfolg der Verwandtschaft sind, der, wie bei den übrigen chemischen Erscheinungen, nach den Umständen wechselt; allein diese Umstände sind hier sehr vervielfacht: auch kann die organische Thätigkeit in ihnen Veränderungen hervorbringen, durch die Contraction, und durch die, von der organischen Sympathie und von den Affectionen des Lebens abhängige Bewegung.

Die in den thierischen Stoffen befindlichen chemischen An=

lagen hängen von den Bestandtheilen, woraus sie bestehen, von deren Verhältnißmengen und Verbindungszustande, besonders von ihrer Weichheit und ihrer Festigkeit ab: so muß, alles übrige gleich gesetzt, eine größere Verhältnißmenge von Stickstoff sie mehr zur Fäulniß geneigt machen. Man muß daher, um die Quelle der chemischen Eigenschaften in den mancherlei thierischen Stoffen zu erforschen, mit einer genauen Zerlegung, und mit der Bestimmung der Verhältnißmenge in ihren Bestandtheilen, den Anfang machen. Fourcroy ist fast der einzige, der sich einigermaßen anhaltend hiermit beschäftigt hat; allein diese Arbeit kann nur durch lange und vielfache Untersuchungen zu der erforderlichen Genauigkeit gebracht werden, und die Chemie hat in unsern Tagen bloß die dazu nothwendigen Vorkenntnisse erlangt.

Die Vitalität zeigt sich nur in solchen Körpern, die in gewisser Verhältnißmenge Azot und Hydrogen enthalten: man möchte sagen, eine gemäßigte Wirksamkeit dieser Bestandtheile sei dazu nothwendig, daß eine andere Ordnung von Eigenschaften zum Vorschein kommen könne, und diese Eigenschaften änderten sich nach der chemischen Beschaffenheit der Verbindung: so zeigt sich die Sensibilität vorzüglich bei einer mit dem erforderlichen Grade von Festigkeit vereinten Weichheit, damit die Lebenskraft, die zwischen den einzelnen Theilen eines Körpers einen Verkehr nöthig macht, sich mittheilen könne; von dieser Art ist die breiartige Nervenmasse; sobald die Festigkeit bis auf einen gewissen Grad wächst, nimmt die Sensibilität ab, und verliert sich endlich sogar: wenn die festen Theile wieder weich werden, ereignet es sich oft, daß sie zu einer neuen Sensibilität gelangen.

Besonders in den mikroskopischen Thieren bemerkt man die Fortschritte des Lebens: rohe Stoffe, die nur den Anschein der Vegetation besitzen, und sie zum Theil während ihres Wachsens noch beibehalten, ändern sich in Thiere um: so besteht die grüne Materie, die Priestley bloß für pflanzenartig angenommen hatte, großentheils aus kleinen Thierchen, die sich in der Folge auf mannichfache Arten vermehren können, wie Ingenhouß bemerkt hat *), und die, dem Lichte ausgesetzt, Oxygengas liefern.

Die Fucus-, die Byssus-Arten, die Tremellen, und eine zahllose Menge anderer Wesen, welche die Eigenschaften der Polypen an sich haben **), zeigen uns Erscheinungen, die dem thierischen und dem Pflanzenzustande gemeinsam sind, und gehen aus dem einen in den andern über.

Manche Wesen dieser Art können aus der Zersetzung thierischer Stoffe entstehen, die, wenn sie, im Verhältniß gegen das Wasser, in geringer Menge vorhanden sind, in diesem Falle nicht in Fäulniß übergehen, sondern wenn sie auch einen Anfang der Fäulniß erleiden, so verschwinden doch deren Erzeugnisse beim Fortgange dieses Prozesses, besonders der Geruch, wodurch sie sich verräth, und es entwickelt sich Oxygengas.

Dieser merkwürdige, von Priestley ***) beobachtete,

---

*) Nouv. expér. et observ., Tom. I.

**) Recherches chim. et microscop. sur les Conferves, les Bisses, Tremelles etc., par Girod Chantrans.

***) Exper. and observ. relating to various branches of nat. Philos., Tom. III.

Erfolg findet nur unter Beihülfe des Lichtes Statt: im Schatten erhält man bloß die Erzeugnisse der Fäulniß.

Die Erzeugung dieser Wesen von einer pflanzicht-thierischen Organisation scheint durchaus der Mitwirkung des Lichts zu bedürfen; sie ist stets von einer Entwickelung des Oxygengases begleitet: sie fodert also eine Zersetzung des Wassers, dessen Hydrogen dadurch in ihre Zusammensetzung eingeht.

Auch der Stickstoff ist einer von ihren Bestandtheilen; denn sie verfaulen leicht, und Girod Chantrans hat bei ihrer Zerlegung Ammonium erhalten. Die thierischen Stoffe scheinen ihnen diesen Stickstoff liefern zu können; daher sind sie zu ihrer schnellen Erzeugung vorzüglich geschickt: sie können indessen auch ohne Mitwirkung thierischer Stoffe, nach Priestley's Beobachtung, entstehen oder wachsen, und scheinen sich alsdann des im Wasser aufgelöseten Stickstoffs zu bemächtigen, daher rührt es, daß die mikroskopischen Thierchen, nach Spalanzani's Beobachtung *), bald sterben, wenn das Wasser, worin sie leben, nicht mit einer gewissen Menge von Luft in Berührung ist. Einige pflanzicht-thierische Wesen können um ein Beträchtliches in reinem Wasser wachsen, wenn man nur einige Stücke hineinthut, wie Girod Chantrans zeigt, wenn anders die angegebene Zusammensetzung ihre Richtigkeit hat **): sollten diese Wesen auch alsdann jene große Verhältnißmenge von Kalkerde enthalten, die

*) Oeuvres, Tom. II.

**) Da ich nicht Gelegenheit habe, das Werk von Girod Chantrans nachzusehen, so gestehe ich, die Stelle nicht zu verstehen; ich halte es daher für nöthig, der wörtlichen Uebersetzung den französischen Text hinzuzufügen. Quelques substances vé-

er darin gefunden hat? Es bleibt noch übrig, zu untersuchen, ob diese grünen Erzeugnisse sich ohne Zersetzung von Kohlensäure bilden können, wenn sie nicht von einem thierischen Stoffe herrühren. Wahrscheinlich enthalten sie in ihrer Zusammensetzung ein wenig Oxygen, weil man vermittelst der Destillation Oel aus ihnen bekommt.

Cabanis hat schon wichtige Betrachtungen über den Uebergang der leblosen Materie in die belebte geliefert: er wird über diesen Gegenstand ein neues Licht verbreiten, weil er angekündigt hat, daß er sich fortwährend damit beschäftigt *).

Einige Fische scheinen durch einen ähnlichen Prozeß zu wachsen. Rondelet hat manche, die in reinem Wasser lebten, ein beträchtliches Gewicht erreichen sehen. Wahrscheinlich geht in allen Thieren die Zersetzung des Wassers reichlich vor, denn sie beladen sich mit häufigem Fett, ob sie gleich von Nahrungsmitteln leben, worin wenig Hydrogen enthalten ist, und im Allgemeinen trifft man in allen thierischen Stoffen eine große Verhältnißmenge von Hydrogen an.

Der Stickstoff, der sich in den athmenden Thieren anhäuft, rührt zum Theil von dem Athemholen selbst her. Schon Priestley hat es bemerkt, daß eine ziemlich beträchtliche Menge dieses Gases verschluckt werde, allein man konnte bei dem von ihm angewandten Verfahren noch einigen Grund zum Zwei-

---

géto-animales peuvent recevoir un accroissement considérable dans l'eau pure, au moyen de quelques fragments, qu'on y place, comme le fait voir Girod Chantrans, pour que l'on en constate la composition: etc. F.

*) Rapports du Physique et du Moral de l'homme, Tom. II.

Zweifel finden; doch Davy, der seine Versuche mit vorzüglicher Genauigkeit anstellt, hat jede noch mögliche Ungewißheit gehoben: er hat beobachtet, daß die Menge des verschluckten Stickstoffgases beim gewöhnlichen Athemholen ungefähr den sechsten Theil des Oxygengases beträgt, und daß dieses letzte nur zum Theil zur Bildung der Kohlensäure verwandt wird, so daß ein anderer Theil davon zur Bildung des Wassers dient, oder in irgend eine andere Verbindung tritt *).

Da die chemische Thätigkeit in lebendigen Körpern weit stärker, als in den Gewächsen ist; so muß sie auch Verbindungen hervorbringen, die sich bei weitem schwerer bilden. Kalk und Phosphor gehören vielleicht zu diesen Erzeugnißen; denn Vauquelin's Versuche, deren Wiederholung und Abänderung so wichtig wäre, zeigen in den Excrementen eines Huhns eine weit größere Menge von Kalk und Phosphor-Säure, als in den ihm gegebenen Nahrungsmitteln vorhanden war **). Es wäre zu wünschen, daß Girod Chantrans ebenfalls untersucht hätte, ob die Thierpflanzen Phosphor oder Phosphor-Säure erzeugen.

Die thierischen Stoffe gerathen, sich selbst überlassen, in Fäulniß: ihre dabei erlittenen Veränderungen, der Zeitpunkt, wo nach den Umständen ihre Zersetzung aufhört, die dabei entstehenden Verbindungen sind, wie Proust bemerkt, noch keinesweges hinlänglich bekannt.

Wenn die Fäulniß mit wenigem Wasser vorgeht, so entwickelt sich reichlich ein brennbares Gas, welches Kohlenstoff,

---

*) Philos. Transactions, 1790.

**) Bibliothèque Britann. Tom. XXI. Auch Scheerers Journal. B. 3.

oder neben diesem auch Oxygen enthält, und mit einer gewissen Menge Kohlensäure vermischt ist: läßt man dieses Gas durch Wasser gehen, so scheidet sich Kohlensäure davon aus, und es verliert viel von seinem Gestank. Wenn man die faulende Substanz in einer zugestopften Flasche hält, und dadurch die Entbindung dieses Gases aufhält, so geräth die Fäulniß bald in Stillstand und schreitet nicht wieder fort, bis sich das Gas, welches sich anhäuft, und dadurch eine Compression bewirkt, wieder in Freiheit setzen kann. Ist viel Wasser bei dem thierischen Stoffe, so entbindet sich nur wenig Gas; aber die Flüssigkeit wird sehr stinkend. Ist aber das Wasser in übergroßem Maaße vorhanden, und das Gefäß der Sonne ausgesetzt; so erfolgt nicht Fäulniß, sondern es wird belebte Materie erzeugt und Oxygengas entbunden. Ist der faulende Stoff mit einer großen Menge Luft in Berührung; so entsteht Kohlensäure, aber nicht brennbares Gas, und der Umfang der ausdehnsamen Flüssigkeit nimmt ab, anstatt zuzunehmen: der auf diese Weise faulende Körper verliert seinen Zusammenhang und wird schmierig und halb flüssig, so daß ohne Zweifel Wasser gebildet wird: zugleich bildet sich Ammonium, und im Anfange eine Säure, deren Spuren bei der Vermehrung des Ammoniums verschwinden: wird die Luft in Zwischenzeiten einigemal erneuert, so verliert sich der faule Geruch.

Die Ursache der mörderischen Wirkungen fauler Ausflüsse ist noch nicht aufgeklärt; Priestley und Cavendish haben gefunden, daß eine Luft ansteckend seyn könne, ohne daß man durch eudiometrische Versuche ihre tödtlichen Eigenschaften zu entdecken vermag. Wenn man die zu geringe Anzahl von Beobachtungen über diesen Gegenstand zusammennimmt, so scheint

das Erzeugniß, wovon der faule Geruch herrührt, nur wenig Anlage zur Gasform zu besitzen und sich nur ein höchst unbeträchtlicher Theil davon in den Gas-Arten aufzulösen, die damit in Berührung sind, oder sich während der Fäulniß entwickeln. Crawford hat beobachtet, daß es beim Destilliren nicht die Gasgestalt annahm *). Man kann die Niederschläge, die er in einigen metallischen Auflösungen durch das stinkende aus Wunden ausfließende Eiterwasser (sanie ichoreuse) erhielt, einer geringen Menge Schwefel-Hydrogen beimessen. Diese Verbindung muß nothwendig Stickstoff enthalten, weil die Körper, worin er nicht vorhanden ist, nicht in Fäulniß gerathen und zu derselben wahrscheinlich desto geneigter sind, je reichlicher er sich darin befindet. Wie es sich aber auch mit dieser Substanz verhalte, so ist es doch der Chemie, selbst ohne sie zu kennen, gelungen, ihre tödtlichen Wirkungen zu zerstören: diesen Dienst hat Guyton der Menschheit geleistet, und die Wichtigkeit desselben wird immer bedeutender werden, je mehr man die Versuche wiederholen wird **).

Die Säuren können entweder dadurch die Ansteckung hindern, weil sie die faule Verbindung zerstören, wie es höchst wahrscheinlich die oxydirte Salzsäure und vielleicht auch die schweflichte und die Salpeter-Säure thun; oder weil sie sich selbst mit dem faulen Stoffe verbinden. Das Letzte scheint bei der Salzsäure der Fall zu seyn: allein man darf daraus nicht schließen, daß jener Stoff ein Alkali ist, denn auch die Alkalien besitzen die Eigenschaft, sich mit ihm zu verbinden und

*) Philos. Transactions, 1790.

**) Abhandlung über die Mittel, die Luft zu reinigen.

wenigstens seine Wirkungen zu schwächen. Die antiseptischen Mittel kommen demselben zuvor, indem sie mit den thierischen Stoffen eine Verbindung eingehen, die den Ursachen der Zersetzung stärker widersteht.

Man hat der Lebenskraft das eigenthümliche Vermögen zugeschrieben, durch sich selbst jede Fäulniß zu verhindern; allein der Gährungsstoff von thierischer Natur geräth bei der geistigen und selbst bei der essigsauren Gährung nicht in Fäulniß; mehrere antiseptische Mittel hindern ihn durch ihre Verbindung am Entstehen: der Kleber des Mehls fault nur bei einem gewissen Grade der Feuchtigkeit, und die Fäulniß macht in manchen Substanzen Fortschritte, auf welche die Lebenskraft noch Einfluß hat. Es scheint mir also, als dürfe man die chemischen Ursachen aufsuchen, die während des Lebens die Fäulniß verhindern, und man könne sie in der Aufeinanderfolge der entstehenden Verbindungen und in der immerwährenden Ausleerung des Harnstoffes (urée) finden, worin, nach der schönen Beobachtung Fourcroy's *), viel Stickstoff befindlich ist, derselbe mag nun, wie er glaubt, einen Bestandtheil des Harnstoffes ausmachen, oder sich darin, wie Proust meynt, im Zustande des Ammoniums befinden: die übrigen Ausleerungen müssen ebenfalls zu dieser Wirkung beitragen: endlich muß auch die Thätigkeit des Lebens durch die von ihr hervorgebrachten Bewegungen und Contractionen dazu mitwirken, weil dadurch solche Gegenstände entfernt werden, die auf gewisse Weise die Organe afficiren.

Diejenigen thierischen Stoffe, worin der wenigste Stick=

*) Système des Connaissances chim. Tom. X. — Wolff's Auszug. Th. IV. S. 528 f.

stoff enthalten ist, erleiden nur einen Anfang von Fäulniß und werden zu Käse: von diesem Umstande scheinen mir die Eigenschaften in dem käsigen Theile der Milch herzurühren: Hilaire Rouelle hat beobachtet, daß auch der Kleber diese Veränderung erlitt: ich habe das durch die Wärme geronnene Eiweiß, der Luft ausgesetzt, langsam in den Zustand des Käses übergehen sehen. Vauquelin hat bemerkt, daß sich bei der Bildung des Käses Essigsäure und Ammonium erzeugte; dieses scheint bei jeder Fäulniß Statt zu finden.

Bei einer hohen Temperatur trennen sich die Bestandtheile der thierischen Stoffe und bilden, nach ihrer Flüchtigkeit und Festigkeit, bestimmte Verbindungen: der Stickstoff und das Hydrogen erzeugen Ammonium und Blausäure: ein beträchtlicher Theil Hydrogen hilft das Kohlen-Hydrogen und die Oehle zusammensetzen: auch bildet sich Kohlensäure entweder durch Zerlegung des Wassers, oder vermittelst des Oxygens, das sich in der thierischen Zusammensetzung befindet: von dem letzteren rührt wahrscheinlich auch die Bildung einer dem Essig ähnlichen Säure her, die man unter den Produkten der Destillation antrifft: endlich enthält der kohlige Rückstand phosphorsaure Verbindungen nebst mancherlei Erden und Oxyden.

Man bemerkt auch bei diesem Prozesse Spuren von Schwefel: die Kohle hält Stickstoff und Schwefel zurück, vermittelst deren sie Blausäure und Schwefel-Hydrogen-Gas zu bilden im Stande ist.

Schluß des zweiten Theils.

Die Verwandtschaft, welche zwischen allen Körpern herrscht, und die besondern, von dem Verhältniß des Wärmestoffs zu den Bestandtheilen eines Körpers abhängenden Anlagen, bilden diejenige Macht, durch welche alle in der Natur auf einander folgenden Veränderungen der Verbindung und die daraus entspringenden Erscheinungen hervorgebracht werden: aus ihnen entspringen die sämmtlichen Kräfte, die einander das Gleichgewicht halten, einander unterstützen, oder widerstreben, die sich neutralisiren, oder ihre vorher gebundene Wirksamkeit wieder frei machen.

In dem ersten Theile dieses Versuchs habe ich die Wirkungen dieser allgemeinen Ursachen unter einander verglichen, um die Gesetze auszumitteln, die sie befolgen: ich habe daher die Wirkungen zergliedert, welche von gemeinschaftlichen Anlagen abhängen, ohne die besondern Eigenschaften der Körper, in welchen sie sich finden, in Betrachtung zu ziehen. Ich habe aus diesen Betrachtungen den Schluß gezogen, daß jede Wechselwirkung zwischen Körpern, die ihren Verbindungszustand abzuändern trachtet, unter einerlei Gesetzen steht; und daß die sämmtlichen daraus entsprungenen Erscheinungen nicht das Erzeugniß der Verwandtschaft zwischen den Stoffen allein sind; sondern daß sie außerdem abhängig sind, von den Anlagen, worin sie sich unterscheiden, und von den Veränderungen, welche sie unter den Umständen, in welchen sie sich befinden, erleiden.

Im zweiten Theile habe ich die besondern Anlagen der Stoffe untersucht, und mich bemüht, in den Erfolgen ihrer Wirksamkeit den Einfluß dieser Anlagen, nebst den Abänderungen auszumitteln, welche sie bei der Aeußerung ihrer eigenthümlichen Verwandtschaft verursachen, oder selbst erleiden können.

Die besondern Eigenschaften der Körper zeigen Aehnlichkeiten, welche sich in ihren Bestrebungen zur Verbindung äußern, und an der Beschaffenheit der Verbindungen erkannt werden. Nach diesen Aehnlichkeiten muß man die Stoffe ordnen und ihre auszeichnenden chemischen Eigenschaften vergleichen. Auf diese Betrachtungen gestützt, habe ich die Stoffe nach der Reihe verglichen, deren kraftvolle Wirksamkeit die entscheidendsten Erfolge hervorbringt, am meisten zu den Erscheinungen beiträgt, und in der Hand des Chemikers zu seinem Werkzeuge wird.

Wenn die chemischen Eigenschaften der verschiedenen Stoffe von ihrer Verwandtschaft, und von ihren besondern Anlagen herrühren, so beruhen die Eigenschaften der aus ihnen hervorgegangenen Verbindungen auf dem Grade der Sättigung zwischen ihren Bestandtheilen, auf den Constitutions-Veränderungen, die aus ihrer Wechselwirkung entstehen, und auf der Stärke der Kraft, welche die Verbindung beharrlich erhält: die Eigenschaften der einfachen Stoffe sind also nicht bloß die Ursache der Verbindungen, sondern auch die Quelle von ihren Eigenthümlichkeiten: ich habe sie sowohl in den Umänderungen, die sie erleiden, als in ihrer Wiedererweckung unter entgegengesetzten Umständen zu verfolgen gesucht.

Nach der Bekanntschaft mit den Eigenschaften der Stoffe,

die eine chemische Wirksamkeit äußern, kann man zur Untersuchung der Erscheinungen fortschreiten, die daraus entspringen, die aber oft von einer höchst verwickelten Thätigkeit herrühren, deren sämmtliche Momente man zu unterscheiden bemüht seyn muß.

Diese Untersuchung führt zuweilen nur zu solchen Resultaten, die einer doppelten Erklärung fähig sind: auch können die Ursachen der Erscheinungen noch zu verwickelt seyn, als daß man sie aus den wirklich bekannten Datis richtig ableiten könnte; die Verbindungen selbst aber können zu unbeständig seyn, als daß man die Bestandtheile, woraus sie bestehen, oder wenigstens den Zustand, worin sich dieselben in ihnen befinden, sicher angeben könnte.

Wenn die Beobachtung nicht zu bestimmten Resultaten gelangen kann, so steht es noch in der Gewalt der Chemie, die Umstände, wodurch ein Erzeugniß oder eine Erscheinung entschieden veranlaßt wird, zu erforschen und zu vereinigen. Hiedurch wird es möglich, die Chemie auf die dunkelsten Verfahrungsarten in Künsten und Gewerben, und auf die verwickeltsten Erscheinungen anzuwenden, so daß sie hiebei keine andern Gränzen findet, als die, welche ihr die gegenseitige Einwirkung der Körper selbst steckt.

Sowohl bei den Untersuchungen über die allgemeinen Eigenschaften, als bei denen über besondere Beschaffenheiten und über die Anwendungen der Chemie, sowohl bei der Zerlegung eines Stoffs, als bei der Zergliederung einer Erscheinung, muß man seinen Ausspruch nur nach genauen Versuchen thun, bei denen zugleich alle Umstände sorgfältig erforscht und erwogen sind, so daß diese Genauigkeit in der Kunst Versuche anzu-

stellen,

stellen, die immerwährende Sorge der Chemie seyn muß: aber es wäre ein bedeutender Irrthum, wenn man aus vereinzelten Versuchen Folgerungen ziehen wollte, ohne von einer aufgeklärten Theorie geleitet zu werden: ist nicht diese Theorie selbst die Frucht der Versuche, wodurch die mehr oder minder genaue Bestimmung der allgemeinen Eigenschaften beabsichtigt wurde? jeder Grundsatz, den sie aufstellt, muß eine bloße Folgerung aus Versuchen seyn, die man über eine gemeinsame Eigenschaft angestellt hat, und ohne die Hülfe dieser Grundsätze erhält man nichts, als unvollständig beobachtete, unter einander nicht zusammenhängende und ohne Nutzen aufgehäufte Thatsachen.

Ich habe mich bestrebt, die sämmtlichen Kräfte, die bei der chemischen Thätigkeit mitwirken, und nachher die vorzüglichsten Eigenschaften der Stoffe zu schätzen, welche diese Kräfte äußern: ich habe den Ursachen nachgeforscht, und sie gegen ihre Wirkungen abzuwägen gesucht; allein, ich wiederhole es am Ende dieses Versuchs, ich bin selbst überzeugt, daß es mir sowohl bei der Entwickelung der Grundsätze, als bei ihren zahlreichen, vorgekommenen Anwendungen, öfter begegnet ist, daß ich mich auf Thatsachen gestützt habe, deren Genauigkeit noch nicht gehörig bestätigt ist; daß ich einer Ursache Wirkungen beigemessen habe, die von ihr unabhängig sind, und daß ich auf Ansichten, die bis jetzt nur noch muthmaßlich sind, zu viel Gewicht gelegt habe. In jedem Fall wird mein Ziel erreicht seyn, wenn es mir gelingt, auf Grundsätze, die mit etwas zu viel Vertrauen angenommen sind, und auf Eigenschaften, deren

sorgfältigere Ausmittelung mir dazu wichtig scheint, damit die Wissenschaft bei ihrem schnellen Fortschreiten fest begründet werde, die Aufmerksamkeit der Chemiker zu lenken. Ich werde unter ihnen am wachsamsten darauf seyn, die Ursachen des Irrthums zu erspähen, die mich getäuscht haben mögen.

